

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

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

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

TABLE OF CONTENTS

Volume 8 Issue 1 , Pages 3 - 952 (1925)

Article

Über Fluorindine und Fluorindinium-salze. 8. Mitteilung über Fluorindine (p 3-8)
F. Kehrman, Jack Arnold Schedler
Published Online: Oct 24 2004 8:49PM
DOI: 10.1002/hlca.19250080101

Über Derivate des Triphenazin-oxazins und des Triphen-dioxazins (p 9-12)
F. Kehrman, Jack Arnold Schedler
Published Online: Oct 24 2004 8:49PM
DOI: 10.1002/hlca.19250080102

Über die Kondensation von Methyl-phenoxazin-o-chinon mit o-Aminophenol und alkylierten o-Diaminen (p 13-15)
F. Kehrman, Georges Wild
Published Online: Oct 24 2004 8:47PM
DOI: 10.1002/hlca.19250080103

Synthesen der dem Fluoflavin entsprechenden Sauerstoffisologen (p 16-20)
F. Kehrman, C. Bener
Published Online: Oct 24 2004 8:47PM
DOI: 10.1002/hlca.19250080104

Über Phenyl- und Halogen-derivate des Fluoflavins (p 20-22)
F. Kehrman, C. Bener
Published Online: Oct 24 2004 8:47PM
DOI: 10.1002/hlca.19250080105

Über Carbazone. IV. Mitteilung über farbige Derivate des Tetraphenyl-methans (p 23-27)
F. Kehrman, Jean Tschui
Published Online: Oct 24 2004 8:47PM
DOI: 10.1002/hlca.19250080106

Über Methyl-diphenyl-carbazin und einige Nitro-derivate desselben. V. Mitteilung über farbige Derivate des Tetraphenyl-methans (p 27-31)
F. Kehrman, Jean Tschui
Published Online: Oct 24 2004 8:47PM
DOI: 10.1002/hlca.19250080107

Konstitution und Farbe XI. Über gesetzmässige Veränderungen der Farbe, welche organische Substanzen saurer Natur bei der Salzbildung mit Basen erleiden (p 31-35)
F. Kehrman
Published Online: Oct 24 2004 8:47PM
DOI: 10.1002/hlca.19250080108

Über Aufbau und Abbau der Kohlenhydrate im Organismus I. Mitteilung (p 35-37)
Alfred Gigon
Published Online: Oct 24 2004 8:47PM
DOI: 10.1002/hlca.19250080109

Über eine Reaktion zwischen Diazo-desoxybenzoyl-(Phenyl-benzoyl-diazomethan) und Schwefelkohlenstoff (p 38-41)
Jules Meyer
Published Online: Oct 24 2004 8:47PM
DOI: 10.1002/hlca.19250080110

Hochpolymere Verbindungen. 3. Mitteilung. Über die Konstitution der Poly-oxymethylene (p 41-64)

H. Staudinger, M. Lüthy

Published Online: Oct 24 2004 8:47PM

DOI: 10.1002/hlca.19250080111

Hochpolymere Verbindungen. 4. Mitteilung. Über Tri- und Tetra-oxymethylen (p 65-67)

H. Staudinger, M. Lüthy

Published Online: Oct 24 2004 8:47PM

DOI: 10.1002/hlca.19250080112

Hochpolymere Verbindungen. 5. Mitteilung. Über die Konstitution der Poly-oxymethylene und anderer hochpolymerer Verbindungen (p 67-70)

H. Staudinger

Published Online: Oct 24 2004 8:47PM

DOI: 10.1002/hlca.19250080113

Versuche mit einem heiss-kalten Quarzrohr (p 71-74)

H. Staudinger, W. Kreis

Published Online: Oct 24 2004 8:47PM

DOI: 10.1002/hlca.19250080114

Die elektrochemische Oxydation der Benzolhomologen. I. m-Xylol (p 74-83)

Fr. Fichter, Jacques Meyer

Published Online: Oct 24 2004 8:47PM

DOI: 10.1002/hlca.19250080115

Liste Bibliographique

Liste bibliographique des travaux de chimie faits en Suisse 1924 (p 84-88)

Published Online: Oct 24 2004 8:47PM

DOI: 10.1002/hlca.19250080116

Bei der Redaktion eingelaufene Bücher

Bei der Redaktion eingelaufene Bücher: Livres recus par la Reaction (p 88)

Published Online: Oct 24 2004 8:48PM

DOI: 10.1002/hlca.19250080117

Erratum

Erratum (p 88)

Published Online: Oct 24 2004 8:48PM

DOI: 10.1002/hlca.19250080118

Article

Über die Verwendung der Radioempfangerröhre zu elektrometrischen Titrationsen (p 89-96)

W. D. Treadwell, C. Paoloni

Published Online: Oct 24 2004 8:48PM

DOI: 10.1002/hlca.19250080119

Aufbau und Abbau der Kohlenhydrate im Organismus. II. Mitteilung (p 97-106)

Alfred Gigon, Wilhelm Brauch

Published Online: Oct 24 2004 8:48PM

DOI: 10.1002/hlca.19250080120

Über die alkoholabspaltende Wirkung der Oxalsäure (p 106-111)

Ernst Waser, Kurt Sander

Published Online: Oct 24 2004 8:48PM

DOI: 10.1002/hlca.19250080121

Synthese des 2'-Chlorflavons und des 2'-Chlorflavonols (p 112-117)

Albert Röhlisberger

Published Online: Oct 24 2004 8:48PM

DOI: 10.1002/hlca.19250080122

Notizen über katalytische Hydrierung mit Wasserstoff und Platin (p 117-125)

Ernst Waser

Published Online: Oct 24 2004 8:48PM

DOI: 10.1002/hlca.19250080123

Untersuchungen über Derivate des β -Methylantrachinons. v. Mitteilung. Über Frangula-Emodin, Emodinsäure und Derivate derselben (p 126-139)

R. Eder, F. Hauser

Published Online: Oct 24 2004 8:48PM

DOI: 10.1002/hlca.19250080124

Untersuchungen über Derivate des β -Methylantrachinons. VI. Mitteilung. Über den natürlich vorkommenden Frangula-Emodinmonomethylather (p 140-145)

R. Eder, F. Hauser

Published Online: Oct 24 2004 8:48PM

DOI: 10.1002/hlca.19250080125

Über einen leistungsfähigen Ersatz der Kobaltglaser (p 146-148)
Jacques Meyer
Published Online: Oct 24 2004 8:48PM
DOI: 10.1002/hlca.19250080126

Über den Einfluss der Versuchsbedingungen auf die Zersetzung von Benzoylperoxyd (p 149-154)
Wilhelm Dietrich
Published Online: Oct 24 2004 8:48PM
DOI: 10.1002/hlca.19250080127

Über ortho-Nitroaldehyde der Anthrachinonreihe (I. Mitteilung über Anthracenderivate) (p 155-168)
Paul Ruggli, Edwin Brunner
Published Online: Oct 24 2004 8:48PM
DOI: 10.1002/hlca.19250080128

Über einige Derivate des Citronellols und ihr optisches Drehungsvermögen (p 169-178)
H. Rupe, R. Rinderknecht
Published Online: Oct 24 2004 8:48PM
DOI: 10.1002/hlca.19250080129

Die Wirkung der Ablesungsfehler auf die Konstanten der Rotationsdispersion (p 179-184)
Robert Rinderknecht
Published Online: Oct 24 2004 8:48PM
DOI: 10.1002/hlca.19250080130

Versuche zur Darstellung optisch aktiver, primärer Alkohole (p 184-195)
Fritz Becherer
Published Online: Oct 24 2004 8:48PM
DOI: 10.1002/hlca.19250080131

Zur Konstitution und Konfiguration der Chinasäure (p 195-202)
P. Karrer, Rose Widmer, P. Riso
Published Online: Oct 24 2004 8:48PM
DOI: 10.1002/hlca.19250080132

Zur Kenntnis der Aminosäuren. Einwirkung von Diazomethan auf Hippursäure-chlorid (p 203-205)
P. Karrer, Rose Widmer
Published Online: Oct 24 2004 8:48PM
DOI: 10.1002/hlca.19250080133

Zur Kenntnis der Anhydride acylierter Aminosäuren (p 205-211)
P. Karrer, E. Miyamichi, H. C. Storm, Rose Widmer
Published Online: Oct 24 2004 8:48PM
DOI: 10.1002/hlca.19250080134

Über Anhydride von Aminosäurederivaten (p 211-217)
Ch. Granacher
Published Online: Oct 24 2004 8:48PM
DOI: 10.1002/hlca.19250080135

Über 4-Acetamino-o-chinon und einige Derivate desselben (p 218-223)
F. Kehrman, Ernst Hoehn
Published Online: Oct 24 2004 8:48PM
DOI: 10.1002/hlca.19250080136

Bei der Redaktion eingelaufene Bücher

Bei der Redaktion eingelaufene Bücher: *Livres recus par la Reaction* (p 224)
Published Online: Oct 24 2004 8:48PM
DOI: 10.1002/hlca.19250080137

Article

Recherches sur le cracking et la chloruration de ses produits (p 225-229)
Y. Ragaz, H. Paillard, E. Briner
Published Online: Oct 24 2004 8:48PM
DOI: 10.1002/hlca.19250080138

Über die Salze einiger aromatischer Sulfonsäuren und deren Löslichkeit (p 229-241)
Fritz Ephraim, Alfred Pfister
Published Online: Oct 24 2004 8:48PM
DOI: 10.1002/hlca.19250080139

Zur Konstitution und Molekülgröße der Oxycampher (p 242-244)
P. Karrer, Noritaka Takashima
Published Online: Oct 24 2004 8:48PM
DOI: 10.1002/hlca.19250080140

Polysaccharide XXXII. Über die Kinetik des enzymatischen Celluloseabbaues (p 245-247)
P. Karrer, H. Illing
Published Online: Oct 24 2004 8:48PM
DOI: 10.1002/hlca.19250080141

Polysaccharide XXXIII. Über einen neuen Zucker aus Lichenin: Lichotriose (p 248-249)
P. Karrer, H. Lier
Published Online: Oct 24 2004 8:48PM
DOI: 10.1002/hlca.19250080142

Determination des formules de constitution des matieres colorantes par examen et discussion des formes de leurs spectres d'absorption VI (p 250-259)
F. Kehrmann, Maurice Sandoz
Published Online: Oct 24 2004 8:48PM
DOI: 10.1002/hlca.19250080143

Höhere Terpenverbindungen XXIV. Ringbildungen bei Sesquiterpenen. Totalsynthese des Bisabolens und eines Hexahydro-cadalins (p 259-274)
L. Ruzicka, E. Capato
Published Online: Oct 24 2004 8:48PM
DOI: 10.1002/hlca.19250080144

Über 1,2-Diamino-4,5-o-chinon und einige Derivate desselben (p 275-280)
Ernst Hoehn
Published Online: Oct 24 2004 8:48PM
DOI: 10.1002/hlca.19250080145

Etude de la solubilité du fluorure de calcium dans l'acide acétique (p 280-284)
L. Dupare, P. Wenger, G. Graz
Published Online: Oct 24 2004 8:48PM
DOI: 10.1002/hlca.19250080146

Die elektrochemische Oxydation der Benzolhomologen. II. Cymol (p 285-289)
Fr. Fichter, Jacques Meyer
Published Online: Oct 24 2004 8:48PM
DOI: 10.1002/hlca.19250080147

Chemische und elektrochemische Oxydation des as. m-Xylidins und seines Mono- und Di-Methylderivats (p 290-300)
Fr. Fichter, Paul Müller
Published Online: Oct 24 2004 8:48PM
DOI: 10.1002/hlca.19250080148

Über die Bildung von Harnstoff aus Ammoniumbicarbonatlösung bei Körpertemperatur (p 301-306)
Fr. Fichter, Walter Kern
Published Online: Oct 24 2004 8:48PM
DOI: 10.1002/hlca.19250080149

Ketene: L. Mitteilung. Über Additions- und Polymerisationsreaktionen des Dimethylketens. 1. Über neue Verbindungen des Dimethylketens mit Kohlendioxyd (p 306-332)
H. Staudinger
Published Online: Oct 24 2004 8:48PM
DOI: 10.1002/hlca.19250080150

Über die elektrochemische Oxydation von Anethol und Isoeugenol (p 332-336)
Fr. Fichter, Arnold Christen
Published Online: Oct 24 2004 8:48PM
DOI: 10.1002/hlca.19250080151

Notice sur la transposition des thiocyanates en senevols (p 337-338)
O. Billeter
Published Online: Oct 24 2004 8:48PM
DOI: 10.1002/hlca.19250080152

Katalytische Hydrierung von Cyanverbindungen (p 338-351)
H. Rupe, F. Gisiger
Published Online: Oct 24 2004 8:48PM
DOI: 10.1002/hlca.19250080153

Über Camphyl-propionsäure und Trimethylen-camphanoxyd (p 351-357)
H. Rupe, E. Tschopp
Published Online: Oct 24 2004 8:48PM
DOI: 10.1002/hlca.19250080154

Ein Übergang von Isatin zu einem Tetrahydro-chinazolin-Derivate (p 358-360)
H. Rupe, G. A. Guggenbühl
Published Online: Oct 24 2004 8:48PM
DOI: 10.1002/hlca.19250080155

Die Konfiguration des natürlichen l-Leucins (p 360-364)

P. Karrer, W. Jaggi, T. Takahashi
Published Online: Oct 24 2004 8:48PM
DOI: 10.1002/hlca.19250080156

Die Konfiguration des Nicotins. Optisch aktive Hygrinsäure (p 364-368)

P. Karrer, Rose Widmer
Published Online: Oct 24 2004 8:48PM
DOI: 10.1002/hlca.19250080157

Über die Salze einiger aromatischer Carbonsäuren und deren Löslichkeit (p 369-383)

Fritz Ephraim, Alfred Pfister
Published Online: Oct 24 2004 8:48PM
DOI: 10.1002/hlca.19250080158

Über Toxine II. Zur Kenntnis des Crotins (p 384-392)

P. Karrer, F. Weber, J. van Slooten
Published Online: Oct 24 2004 8:48PM
DOI: 10.1002/hlca.19250080159

Abbau der 1- β -Oxybuttersäure (p 393-395)

P. Karrer, W. Klarer
Published Online: Oct 24 2004 8:48PM
DOI: 10.1002/hlca.19250080160

Sur la cyclisation de l'asparagine. Dérivés de l'aminosuccinimide (p 395-403)

E. Cherbuliez, I.-F. Chambers
Published Online: Oct 24 2004 8:48PM
DOI: 10.1002/hlca.19250080161

Notiz über die Lichtempfindlichkeit des gelben Blutlaugensalzes (p 403-405)

Emil Baur
Published Online: Oct 24 2004 8:48PM
DOI: 10.1002/hlca.19250080162

Recherches sur l'oxydation au moyen de l'ozone III. Obtention de la méthyl-vanilline, de l'héliotropine et de l'aldéhyde anisique (p 406-412)

E. Briner, H. v. Tschärner, H. Paillard
Published Online: Oct 24 2004 8:48PM
DOI: 10.1002/hlca.19250080163

Considerazioni circa alcuni elementi della fertilità del suolo nel Cantone Ticino. (In rapporto a "Das eiserne Gesetz des Tessins") (p 412-438)

A. Verda
Published Online: Oct 24 2004 8:48PM
DOI: 10.1002/hlca.19250080164

Über die elektrochemische Oxydation von Jodbenzol, o-Jodtoluol und p-Jodtoluol (p 438-442)

Fr. Fichter, Paul Lotter
Published Online: Oct 24 2004 8:48PM
DOI: 10.1002/hlca.19250080165

Liste Bibliographique

Liste bibliographique des travaux de chimie faits en Suisse 1924 (p 443-448)
Published Online: Oct 24 2004 8:48PM
DOI: 10.1002/hlca.19250080166

Conseil de la Chimie Suisse

Conseil de la Chimie Suisse (p 449-451)
Published Online: Oct 24 2004 8:48PM
DOI: 10.1002/hlca.19250080167

Jahresbericht der Schweiz

Jahresbericht der Schweiz. Chemischen Gesellschaft (p 452)
P. Karrer
Published Online: Oct 24 2004 8:48PM
DOI: 10.1002/hlca.19250080168

Bericht zur Jahresrechnung

Bericht zur Jahresrechnung (p 453-455)
G. Engi
Published Online: Oct 24 2004 8:48PM
DOI: 10.1002/hlca.19250080169

Bei der Redaktion eingelaufene Bücher

Bei der Redaktion eingelaufene Bücher: Livres recus par la Reaction (p 456)
Published Online: Oct 24 2004 8:48PM
DOI: 10.1002/hlca.19250080170

Erratum

Errata (p 456)
Published Online: Oct 24 2004 8:48PM
DOI: 10.1002/hlca.19250080171

Article

Über somatoide Bildungsformen (p 457-469)
V. Kohlschütter, Carla Egg
Published Online: Oct 24 2004 8:48PM
DOI: 10.1002/hlca.19250080172

Über Änderungen des Habitus und der Modifikation von Calciumcarbonat durch Lösungsgenossen (p 470-490)
V. Kohlschütter, Carla Egg
Published Online: Oct 24 2004 8:48PM
DOI: 10.1002/hlca.19250080173

De l'action de quelques chlorures derives de l'acide carbonique sur la dimethylaniline (p 490-500)
H. Rivier, P. Richard
Published Online: Oct 24 2004 8:48PM
DOI: 10.1002/hlca.19250080174

Über die elektrometrische Titration des Fluorions. (Vorläufige Mitteilung) (p 500-507)
W. D. Treadwell, A. Köhl
Published Online: Oct 24 2004 8:48PM
DOI: 10.1002/hlca.19250080175

Recherches sur la deshydratation catalytique des systemes phenols-alcools II. Les systemes naphthols-alcools (p 507-512)
W. Plüss
Published Online: Oct 24 2004 8:49PM
DOI: 10.1002/hlca.19250080176

A propos de la séparation du zirconium d'avec le fer (p 512-513)
P. Wenger, M. Müller
Published Online: Oct 24 2004 8:49PM
DOI: 10.1002/hlca.19250080177

Zur Biochemie der Erdalkalien (p 514-518)
Ernst Hodel
Published Online: Oct 24 2004 8:49PM
DOI: 10.1002/hlca.19250080178

Über das Hesperidin einiger Pflanzen (p 519-536)
O. A. Oesterle, G. Wander
Published Online: Oct 24 2004 8:49PM
DOI: 10.1002/hlca.19250080179

Sur la présence de l'argon dans les cellules vivantes (p 537-545)
Amé Pietet, Werner Scherrer, Louis Helfer
Published Online: Oct 24 2004 8:49PM
DOI: 10.1002/hlca.19250080180

Recherches sur les dérivés des acides cumidiniques et pyromellithique (p 546-556)
Henri de Diesbach, German Zurbriggen
Published Online: Oct 24 2004 8:49PM
DOI: 10.1002/hlca.19250080181

Les dibenzoyl-xylénes et les dinaphtanthracène-diquinones III (p 556-566)
Henri de Diesbach, Karl Strebel
Published Online: Oct 24 2004 8:49PM
DOI: 10.1002/hlca.19250080182

Dérivés formaldéhydiques de la succinimide (p 567-571)
E. Cherbuliez, G. Sulzer
Published Online: Oct 24 2004 8:49PM
DOI: 10.1002/hlca.19250080183

Sur le dosage des acides aminés formés par l'hydrolyse de protides. I. Le dosage global (p 571-582)
Emile Cherbuliez, Robert Wahl
Published Online: Oct 24 2004 8:49PM
DOI: 10.1002/hlca.19250080184

Über die Einwirkung von Benzilsäure und von Anisilsäure auf Thiophenole (p 582-591)
A. Bistrzycki, Joseph Risi
Published Online: Oct 24 2004 8:49PM
DOI: 10.1002/hlca.19250080185

Der Einfluss von Phosphoroxychlorid auf die katalytische Reduktion der Säurechloride (p 591-596)

Fritz Zetzsche, Olga Arnd

Published Online: Oct 24 2004 8:49PM

DOI: 10.1002/hlca.19250080186

Beitrag zur Bildung von Phenolaten durch Metalle (p 596-602)

Fritz Zetzsche, Hugo Silbermann, Georg Vieli

Published Online: Oct 24 2004 8:49PM

DOI: 10.1002/hlca.19250080187

Sur l'o-nitro-toluène-p-sulfonyl-p-phénetidine et ses produits de nitration (p 602-608)

Frédéric Reverdin

Published Online: Oct 24 2004 8:49PM

DOI: 10.1002/hlca.19250080188

Recherches sur la catalyse gazeuse au moyen des métaux du groupe du platine (p 609-631)

L. Duparc, P. Wenger, Ch. Urfer

Published Online: Oct 24 2004 8:49PM

DOI: 10.1002/hlca.19250080189

Höhere Terpenverbindungen XXV. Zur Frage der Anhydridbildung und der Salpetersäureoxydation der Abietinsäure (p 632-636)

L. Ruzicka, M. Pfeiffer

Published Online: Oct 24 2004 8:49PM

DOI: 10.1002/hlca.19250080190

Höhere Terpenverbindungen XXVI. Über den Abbau der Abietinsäure mit Kaliumpermanganat und Ozon (p 637-650)

L. Ruzicka, Jules Meyer, M. Pfeiffer

Published Online: Oct 24 2004 8:49PM

DOI: 10.1002/hlca.19250080191

Die thermische Zersetzung der Acetyl-peroxyd-bernsteinsäure
 $\text{CH}_3 \cdot \text{COO} \cdot \text{OOC} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$ (p 651-654)

Edwin Brunner

Published Online: Oct 24 2004 8:49PM

DOI: 10.1002/hlca.19250080192

Neue Synthesen in der Gruppe der Chinonimidfarbstoffe VIII. Über das 18 te Isomere des Rosindulins (p 655-661)

F. Kehrman, Leo Listwa

Published Online: Oct 24 2004 8:49PM

DOI: 10.1002/hlca.19250080193

Nouvelles synthèses dans le groupe des matières colorantes dérivés des quinone-imines, IX. Synthèse totale de l'induline 6 B (p 661-663)

F. Kehrman, Lioubiza Stanoyévitch

Published Online: Oct 24 2004 8:49PM

DOI: 10.1002/hlca.19250080194

Sur le monophényl-tétraminobenzène et quelques-uns de ses dérivés (p 663-668)

F. Kehrman, Lioubiza Stanoyévitch

Published Online: Oct 24 2004 8:49PM

DOI: 10.1002/hlca.19250080195

Nouvelles synthèses dans le groupes des matières colorantes dérivés des quinone-imines.

X. Sur quelques amino-azines, dérivés de la naphthaline (p 668-676)

F. Kehrman, Ibrahim Safar

Published Online: Oct 24 2004 8:49PM

DOI: 10.1002/hlca.19250080196

Nouvelles synthèses dans le groupe des matières colorantes dérivés des quinone-imines. XI. Quelques dérivés de la phénazine (p 676-685)

F. Kehrman, Edouard Haenny

Published Online: Oct 24 2004 8:49PM

DOI: 10.1002/hlca.19250080197

Über die Isolierung natürlicher kristallisierter Lecithine (Vorläufige Mitteilung) (p 686-691)

Heinrich H. Escher

Published Online: Oct 24 2004 8:49PM

DOI: 10.1002/hlca.19250080198

Bei der Redaktion eingelaufene Bücher

Bei der Redaktion eingelaufene Bücher: Livres reçus par la Réaction (p 691)

Published Online: Oct 24 2004 8:49PM

DOI: 10.1002/hlca.19250080199

Liste Bibliographique

Liste bibliographique des travaux de chimie faits en Suisse 1925 (p 692-695)

Published Online: Oct 24 2004 8:47PM

DOI: 10.1002/hlca.192500801100

Errata

Errata (p 696)

Published Online: Oct 24 2004 8:47PM

DOI: 10.1002/hlca.192500801101

Article

Über Wirkungen von Farbstoffzusäuren auf die Krystallisation des Calciumcarbonats (p 697-703)

V. Kohlschütter, Carla Egg

Published Online: Oct 24 2004 8:47PM

DOI: 10.1002/hlca.192500801102

Über Bedingungen und Grundlagen der Bildung somatoider Formen (p 703-723)

V. Kohlschütter, M. Bobtelsky, Carla Egg

Published Online: Oct 24 2004 8:47PM

DOI: 10.1002/hlca.192500801103

Besteht ein Zusammenhang zwischen Löslichkeit und Festigkeit der Krystallwasser-Bindung?

Nachgeprüft an Salzen aromatischer Sulfonsäuren (p 724-739)

Fritz Ephraim, Ernst Seger

Published Online: Oct 24 2004 8:47PM

DOI: 10.1002/hlca.192500801104

Einwirkung pyridinischer Lösungen von Benzoin und von aromatischen Aldehyden auf Kupfermetall (p 740-757)

Hermann Mohler

Published Online: Oct 24 2004 8:47PM

DOI: 10.1002/hlca.192500801105

Untersuchungen in der Phenylalanin-Reihe VI. Decarboxylierung des Tyrosins und des Leucins (p 758-773)

Ernst Waser

Published Online: Oct 24 2004 8:47PM

DOI: 10.1002/hlca.192500801106

Untersuchungen in der Phenylalanin-Reihe VII. Synthese des 1,3,4,5-Trioxo-phenylalanins (p 773-779)

Ernst Waser, A. Labouchéré, H. Sommer

Published Online: Oct 24 2004 8:47PM

DOI: 10.1002/hlca.192500801107

Über die Diazotierung des Pikramids (p 780-783)

L. Blangey

Published Online: Oct 24 2004 8:47PM

DOI: 10.1002/hlca.192500801108

Über die alkohololytische Eiweisspaltung I. (Vorläufige Mitteilung) (p 784-791)

Ch. Granacher

Published Online: Oct 24 2004 8:47PM

DOI: 10.1002/hlca.192500801109

Treten bei der Kolbe'schen elektrochemischen Kohlenwasserstoff-synthese freie Alkylradikale auf? (p 792-797)

Hans Erlenmeyer

Published Online: Oct 24 2004 8:47PM

DOI: 10.1002/hlca.192500801110

Polysaccharide XXXIII. Über enzymatische Abbau von Kunstseide und nativer Cellulose (p 797-810)

P. Karrer, P. Schubert, W. Wehrli

Published Online: Oct 24 2004 8:47PM

DOI: 10.1002/hlca.192500801111

Über die Einwirkung verschiedener Diamine auf Naphtalsäure-anhydrid (p 810-820)

A. Bistrzycki, Joseph Risi

Published Online: Oct 24 2004 8:47PM

DOI: 10.1002/hlca.192500801112

Elektropyrogene Zersetzung des Methylalkohols (p 821-825)

Fritz G. Müller

Published Online: Oct 24 2004 8:47PM

DOI: 10.1002/hlca.192500801113

Über das Diacetylen (Butadiin) (p 826-832)

Fritz G. Müller

Published Online: Oct 24 2004 8:47PM

DOI: 10.1002/hlca.192500801114

Über die Reduktion von aromatischen Nitro-cyan-verbindungen (p 832-838)

H. Rupe, H. Vogler

Published Online: Oct 24 2004 8:47PM

DOI: 10.1002/hlca.192500801115

Die katalytische Reduktion einiger Cyanverbindungen des Naphtalins (p 838-848)

H. Rupe, Albert Metzger

Published Online: Oct 24 2004 8:47PM

DOI: 10.1002/hlca.192500801116

Über die Reduktion einiger aliphatischer Cyanverbindungen. Reduktion von Cyan-acetyl-harnstoff (p 848-852)

H. Rupe, A. Metzger, H. Vogler

Published Online: Oct 24 2004 8:47PM

DOI: 10.1002/hlca.192500801117

Ester des Camphylcarbinols (p 853-865)

Hans Rupe, Margrit Schaefer

Published Online: Oct 24 2004 8:47PM

DOI: 10.1002/hlca.192500801118

Über Anhydride von Aminosäurederivaten (p 865-873)

Ch. Gränacher

Published Online: Oct 24 2004 8:47PM

DOI: 10.1002/hlca.192500801119

Über Anhydride von Aminosäurederivaten (p 873-883)

Ch. Gränacher, V. Schelling, E. Schlatter

Published Online: Oct 24 2004 8:47PM

DOI: 10.1002/hlca.192500801120

Über die Verwendung des Rhodanins zu organischen Synthesen VI. Chinrhodin (p 883-892)

Ch. Gränacher, A. Ofner, A. Klopfenstein

Published Online: Oct 24 2004 8:47PM

DOI: 10.1002/hlca.192500801121

Mikromethoden zur Bestimmung von Natrium (p 893-900)

Ernst Tschopp

Published Online: Oct 24 2004 8:47PM

DOI: 10.1002/hlca.192500801122

Über die Destillation von Cellulose, Holz und ähnlichen Stoffen unter Wasserstoffdruck mit Katalysatoren (p 900-923)

Hans Eduard Fierz-David, Max Hannig

Published Online: Oct 24 2004 8:47PM

DOI: 10.1002/hlca.192500801123

Recherches sur la compression et la décomposition de l'oxyde d'azote (p 923-928)

E. Briner, H. Biedermann, A. Rothen

Published Online: Oct 24 2004 8:47PM

DOI: 10.1002/hlca.192500801124

Le phénomène de la teinture de la soie à 'acétate de cellulose I (p 928-942)

Valentin Kartaschoff

Published Online: Oct 24 2004 8:47PM

DOI: 10.1002/hlca.192500801125

Untersuchungen über organische Phosphorsäureverbindungen I. Zur Bildung primärer Phosphorsäure-ester (p 943-945)

Fritz Zetzsche, Marcel Nachmann

Published Online: Oct 24 2004 8:47PM

DOI: 10.1002/hlca.192500801126

Sur l'hexahexosane et la trihexosane (p 946-948)

Pierre Castan, Amé Pictet

Published Online: Oct 24 2004 8:47PM

DOI: 10.1002/hlca.192500801127

Sur la dihexosane et la tétrahexosane (p 948-949)

Amé Pictet, Rachel Salzmänn

Published Online: Oct 24 2004 8:47PM

DOI: 10.1002/hlca.192500801128

Bei der Redaktion eingelaufene Bücher

Bei der Redaktion eingelaufene Bücher: Livres reçus par la Réaction (p 950)

Published Online: Oct 24 2004 8:47PM

DOI: 10.1002/hlca.192500801129

Erratum

Errata (p 950)

Published Online: Oct 24 2004 8:47PM

DOI: 10.1002/hlca.192500801130

Liste Bibliographique

Liste bibliographique des travaux de chimie faits en Suisse 1925 (p 951-952)

Published Online: Oct 24 2004 8:47PM

DOI: 10.1002/hlca.192500801131

Über Fluorindine und Fluorindinium-salze

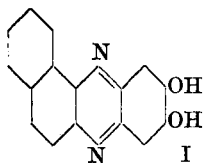
8. Mitteilung über Fluorindine¹⁾

von F. Kehrmann und Jack Arnold Schedler²⁾.

(15. IX. 24.)

2,3-Dioxy-naphthophenazin (I).

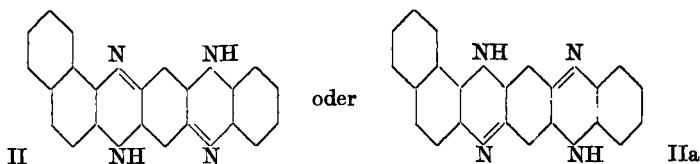
1,4 gr Dioxychinon wurden unter Zusatz der eben nötigen Menge Kalilauge in 150 cm³ warmem Wasser gelöst, mit verdünnter Salzsäure eben angesäuert und mit einer Lösung von 2,3 gr 1,2-Naphthylendiamin-chlorhydrat in 700 cm³ Wasser vermischt. Nach halbstündigem Erwärmen auf dem Wasserbade wurden 50 cm³ verd. Salzsäure von 10% zugegeben, worauf sich während des Erkaltes das Chlorhydrat des Dioxy-naphthophenazins fast völlig als hellgelbes undeutlich krystallinisches Pulver ausschied. Dieses wurde in warmer, sehr verdünnter Lauge gelöst, filtriert und aus dem Filtrat durch Ansäuern mit Essigsäure das freie Azin gefällt, abgesaugt, gewaschen, getrocknet und aus Nitrobenzol umkrystallisiert. Die erhaltenen orangegelben Krystalle wurden zur Analyse bei 150° getrocknet.



$C_{16}H_{10}O_2N_2$ Ber. N 10,68 Gef. N 10,85%

Unlöslich in Wasser, Benzol, Äther und Chloroform, sehr schwer löslich in Alkohol. Leicht löslich in heissem, schwerlöslich in kaltem Nitrobenzol. Die verdünnte alkalische Lösung ist rein gelb, die konzentrierte orangegelb. Konz. Schwefelsäure löst mit karminroter Farbe, die auf Wasserzusatz über orangegelb in reingelb übergeht, indem das Sulfat sich als flockiger Niederschlag ausscheidet. Kurzes Erwärmen des Körpers mit Essigsäure-anhydrid und Natriumacetat ergibt ein Diacetylderivat, welches, wie gewöhnlich isoliert, aus Benzol in hellgelben Nadelchen vom Smp. 217—218° erhalten wurde. Dieses ist in Wasser unlöslich, gut löslich mit hellgelber Farbe in Benzol, Alkohol und Eisessig.

Naphtho-pheno-fluorindin (II oder IIa).



¹⁾ Mitteilung 1—7 inkl. B 27, 3348 (1894), B. 28, 1543 (1895); B. 29, 1246; 1820 (1896); B. 31, 2442 (1898); B. 34, 1217 (1901); Helv. 6, 239 (1923).

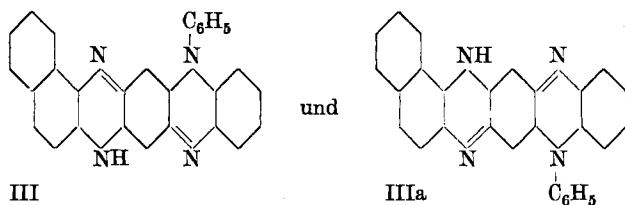
²⁾ Teilweiser Auszug aus der Diss. von J. A. Schedler, Lausanne 1924.

1 gr Dioxy-naphthophenazin, 1,2 gr o-Phenylendiamin-chlorhydrat und 20 gr Benzoësäure wurden einige Minuten bis zum Sieden erhitzt, bis die Farbe der Schmelze rein blau geworden war. Dann wurde diese mit Alkohol kochend in Lösung gebracht und die heisse Lösung mit wässrigem Ammoniak deutlich alkalisch gemacht. Nach einigen Stunden wurde die ausgeschiedene Fluorindinbase abgesaugt, mit Alkohol und mit heissem Wasser gründlich ausgewaschen, getrocknet und durch einmaliges Umkrystallisieren aus Nitrobenzol rein erhalten. Zur Analyse wurden die ausgeschiedenen, grünlich metallglänzenden mikroskopischen Kryställchen nach dem Auskochen mit Alkohol bei 150° getrocknet.

$C_{22}H_{14}N_4$ Ber. N 16,76 Gef. N 16,98%

Der Körper ist fast unlöslich in Alkohol und Benzol; trotzdem zeigen diese ganz hellfarbigen violettroten Lösungen eine äusserst starke feuerrote Fluorescenz, welche noch deutlich bleibt, wenn man sie bis fast zur Farblosigkeit verdünnt. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist etwas trüb blau und wird durch Wasserzusatz reiner blau.

Monophenyl-naphtho-pheno-fluorindin (III und IIIa).

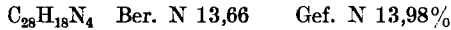


Die Darstellung geschah genau wie vorher beschrieben: aus 1 gr Dioxy-naphthophenazin, 1,5 gr o-Amido-diphenylamin-chlorhydrat und 20 gr Benzoësäure. Die mit Ammoniak aus der alkoholischen Lösung der Schmelze ausgeschiedene Rohbase wurde nach dem Trocknen in siedendem Nitrobenzol gelöst, worauf nach dem Erkalten sich das eine der beiden Isomeren völlig rein und fast quantitativ ausschied. Der Körper bildet mikroskopische rote Nadelchen und ist wie der vorhergehende in Alkohol und Benzol sehr wenig löslich, fluoresciert aber trotzdem in diesen Lösungen äusserst stark rot. Bei 150° getrocknet.

$C_{22}H_{18}N_4$ Ber. N 13,66 Gef. N 13,85%

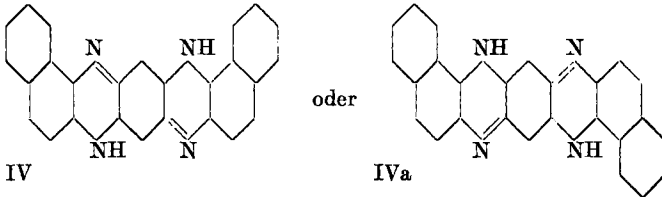
Die grünblaue Lösung in konz. Schwefelsäure wird auf Wasserzusatz reiner blau, ohne violetten Stich. Die alkoholische Lösung der Base ist violettrot. Die Nitrobenzolmutterlauge dieser Ausscheidung ist noch intensiv dunkelrot gefärbt. Schütteln mit einigen Tropfen konz. Salzsäure scheidet einen violetten Niederschlag eines Chlorhydrats aus, welches abgesaugt, in heissem Alkohol suspendiert und mit Ammoniak zersetzt wurde. Der Niederschlag der Base konnte aus einem Gemisch gleicher Teile Alkohol und Benzol umkrystallisiert werden. Diese Lösungen sind dunkelrot, ohne Fluorescenz zu zeigen. Kon-

zentrierte Schwefelsäure löst mit blauer Farbe, welche auf Wasserzusatz violett wird. Wurde zur Analyse bei 110° getrocknet.



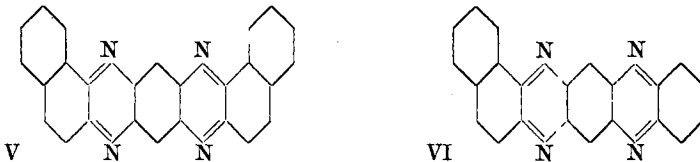
Es ist vorläufig unmöglich zu sagen, welche von beiden vorstehenden Formeln jedem der beiden Isomeren entspricht.

Dinaphtho-fluorindin (IV oder IVa).



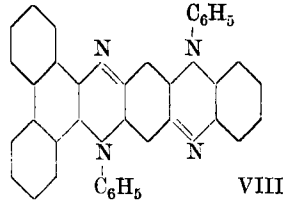
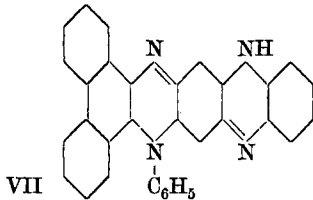
1 gr Dioxy-naphthophenazin, 1,5 gr 1,2-Naphthylendiamin-chlorhydrat und 20 gr Benzoësäure wurden, wie vorher angegeben, zum Sieden erhitzt, bis die grünblaue Farbe der Schmelze konstant blieb. Man kann jedoch hier die Base nicht mit Ammoniak fällen, weil sie sich unter diesen Umständen schnell oxydiert. Versetzt man die alkoholische Lösung der Schmelze mit Natriumacetat, so fällt die Base als braunvioletter krystallinischer Niederschlag aus, lässt sich aber nicht aus Alkohol und Benzol umkrystallisieren, ohne sich rasch zu einem braunen Körper zu oxydieren.

Das Chlorhydrat liess sich hingegen folgendermassen isolieren. Es fiel auf Zusatz einiger Tropfen konz. Salzsäure zur alkoholischen Lösung der Schmelze sofort als violett-metallglänzendes dunkelgrünes Pulver aus, welches sich aus 90-proz. Essigsäure in bläulich-metallglänzenden mikroskopischen Kryställchen erhalten liess. Infolge Substanzmangel konnte eine Analyse bisher nicht ausgeführt werden. Die weitere Untersuchung des Körpers, insbesondere mit Hinblick auf die Frage, ob bei der beobachteten Oxydation der Base ein Dinaphtho-diphenazin, etwa das folgende (Formel V) entsteht, bleibt



daher einstweilen vorbehalten. Übrigens hat sich jetzt, etwa 6 Monate nach der Darstellung des weiter oben beschriebenen Naphtho-pheno-fluorindins gezeigt, dass sich auch dieses Fluorindin, in Form der freien Base, wenn auch viel langsamer wie das Dinaphtho-derivat, beim Aufbewahren zu einem neuen Körper oxydiert; der dem hier erhaltenen jedenfalls analog ist, also vielleicht das Naphtho-pheno-diphenazin (Formel VI, s. o.) vorstellt.

N-Phenyl-phenanthro-pheno-fluorindin (VII).



1 gr 1-Amino-2-anilino-flavindulin¹⁾ wurde mit 0,7 gr o-Phenylendiamin-chlorhydrat und 8 gr Benzoësäure bis zur beständigen Blaugrünfärbung der Schmelze zum gelinden Sieden erhitzt, mit Alkohol in Lösung gebracht, mit Ammoniak die Base gefällt, abgesaugt und mit Alkohol gewaschen. Der Rückstand wurde aus siedendem Nitrobenzol umkrystallisiert und so in Gestalt hübscher kupferglänzender Nadelchen erhalten, welche bei 150° getrocknet und analysiert wurden.

$C_{32}H_{20}N_4$ Ber. N 12,17 Gef. N 12,38%

In Alkohol und Benzol kaum, ziemlich gut in siedendem, wenig in kaltem Nitrobenzol löslich. Diese Lösungen sind violettblau und fluorescieren nicht merklich. Die Lösung des Chlorhydrats in Eisessig ist bläulichgrün. Die Analyse dieses Salzes wurde bereits von Stoffel²⁾ ausgeführt. Konz. Schwefelsäure löst, ebenfalls etwas trüb, blaugrün, wird durch Verdünnen mit viel Wasser klarer grünlichblau.

N-Diphenyl-phenanthro-pheno-fluorindin (VIII, s. o.).

Aus 1,8 gr Amino-anilino-flavindulin³⁾, 2,7 gr o-Amino-diphenylamin und 18 gr Benzoësäure wie das vorhergehende dargestellt. Die alkoholische Lösung der Schmelze schied während des Erhaltens das Chlorhydrat in blaugrünen, kupferglänzenden Kryställchen fast vollständig aus. Zur Darstellung der Base wurde die Suspension des Salzes in Alkohol mit Ammoniak versetzt, nach 12 Stunden die Base abgesaugt und so lange mit kaltem ammoniakhaltigem Alkohol gewaschen, bis die ablaufende Lösung nicht mehr rot fluorescierte. Hierdurch wird etwas Diphenyl-fluorindin entfernt. Der Rückstand war nach dem Umkrystallisieren aus Benzol völlig rein und wurde zur Analyse bei 110° getrocknet.

$C_{36}H_{24}N_4$ Ber. C 85,07 H 4,47 N 10,44%
 Gef. „ 84,76 „ 4,27 „ 10,43%

Dunkelviolette, kupferglänzende Kryställchen, in Wasser unlöslich, sehr schwer löslich in Alkohol, bedeutend besser in heissem Benzol mit violettblauer Farbe, aber ohne sichtbare Fluorescenz. Die schmutzigrüne Lösung in konz. Schwefelsäure wird auf Wasserzusatz schliesslich blaugrün, indem das Sulfat in blaugrünen Flocken ausfällt.

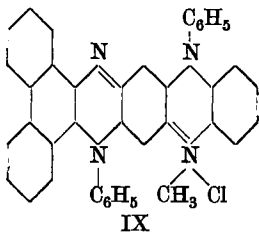
¹⁾ B. 33, 395 (1900), *Kehrmann und Stoffel*.

²⁾ l. c. S. 421.

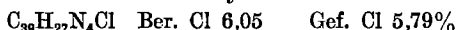
³⁾ l. c.

N-Diphenyl-methyl-phenanthro-pheno-fluorindinium-chlorid
(wahrscheinlich IX).

Zur 150° warmen Lösung der Base in Nitrobenzol setzt man tropfenweise frisch destilliertes säurefreies Dimethylsulfat in geringem Überschuss und lässt das Gemisch langsam abkühlen. Die nach einigen Minuten rein grünlichblau gewordene Lösung wird nach völligem Erkalten mit Äther gefällt, der krystallinische Niederschlag abgesaugt und mit Äther gewaschen, dann in Alkohol von 90% kochend gelöst, mit etwas Natriumacetat versetzt und mit dem vierfachen Volumen Äther vermischt. Hierauf wird Wasser

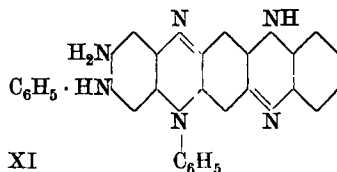
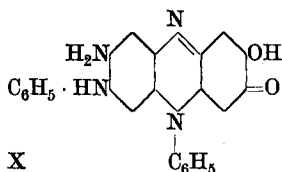


bis zur völligen Trennung in zwei Schichten hinzugefügt, welche getrennt werden. Die wässrige Schicht schüttelt man wiederholt mit neuen Mengen Äther, bis dieser nichts mehr aufnimmt, wäscht den Gesamtäther noch einmal mit etwas Wasser und vereinigt dann dieses mit der Hauptmenge der wässrig-alkoholischen Lösung. Aus letzterer fällt auf Zusatz von genügend Salzsäure das Chlorid der Fluorindiniumverbindung in dunkelgrünen, kupferglänzenden Kryställchen völlig aus und wird durch nochmaliges Umkrystallisieren aus kochendem Alkohol rein erhalten. Zur Analyse wurde es bei 110° getrocknet.

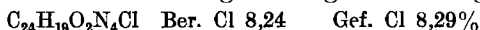


In siedendem Wasser und Alkohol schwer löslich, leichter in Eisessig. Die Lösungen sind blaugrün gefärbt. Tannierte Baumwolle wird aus der verdünnten essigsäuren Lösung seifenecht und ziemlich lichtecht blaugrün gefärbt. Konz. Schwefelsäure löst mit trübgrüner Farbe, welche auf Wasserzusatz klarer und blauer wird.

2-Amino-3-amilino-7-oxy-aposafraon (X).

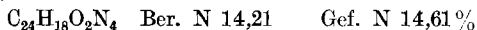


4,3 gr Diphenyl-tetraminobenzol-dichlorhydrat¹⁾ wurden mit 1,7 gr Dioxychinon in einer Reibschale gemischt und dann mit 80 cm³ abs. Alkohol bis zum Sieden erhitzt, bis sich die Farbe der alsbald entstehenden violettroten Lösung nicht mehr verändert. Während des Erkaltes krystallisierte ein Mono-chlorhydrat des Kondensationsproduktes in Gestalt metallisch-grüner, glänzender Nadeln, deren Gewicht nach dem Absaugen, Waschen mit salzsäurehaltigem Alkohol und mit Äther und Trocknen 4 gr betrug. Bei 50° getrocknet.



¹⁾ B. 30, 1666 (1897).

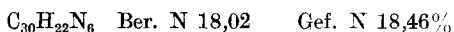
Zur Darstellung der Base wurde das Salz in der eben ausreichenden Menge Alkohol von 90% heiss gelöst und durch Zusatz von Natriumacetat die Base in Freiheit gesetzt. Nachdem der Alkohol grossenteils durch Abdestillieren entfernt war, fiel sie in Gestalt brauner, grün-schimmernder Krystalle so gut wie völlig aus. Nach dem Umkrystallisieren eines Teiles aus Alkohol gab die Analyse folgende Zahlen (bei 110° getrocknet):



Die Base ist in Wasser unlöslich, löslich mit roter Farbe in Alkohol, Äther und Chloroform. Konz. Schwefelsäure löst schmutzig braun. Auf Zusatz von Wasser wird diese Lösung zuerst blau und dann violett.

2-Amino-3-anilino-5-phenyl-fluorindin (XI, s. o.).

1 gr. des vorstehend beschriebenen Chlorhydrats wurde mit 0,5 gr o-Phenylendiaminbase und 20 gr Benzoësäure so lange zum Sieden erhitzt, bis die Schmelze rein blau war, dann wurde sie in kochendem Alkohol gelöst und die Base mit Ammoniak ausgefällt. Nach dem Trocknen und zweimaligem Umkrystallisieren aus einer Mischung von 2 Teilen Benzol und 1 Teil Alkohol wurden braunviolette, schwach metallisch glänzende Kryställchen erhalten, die zur Analyse bei 110° getrocknet wurden.



Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist blaugrün und geht durch Verdünnen mit Wasser über blau in violett über. Später zeigte sich, dass sich das Nitrat sehr gut zur Isolierung des Körpers aus der Rohschmelze eignet. Versetzt man die noch heisse alkoholische Lösung der Schmelze mit etwas Salpetersäure von 30%, so krystallisiert das Nitrat während des Erkaltens sehr rein und sehr vollständig aus. Es bildet fast schwarze, schwach messingglänzende Nadelchen, die, in Wasser unlöslich, sich in Alkohol und Essigsäure mit trüb violett-roter Farbe auflösen.

Die Mutterlauge des Nitrats enthält ein Nebenprodukt, welches mit Ammoniak ausfällt; da indessen seine Reinigung nicht gelang, so haben wir es nicht weiter untersucht.

Versuche, das vorstehend beschriebene Fluorindin mit Dimethylsulfat in eine alkalibeständige Fluorindinium-Verbindung zu verwandeln, sind erfolglos geblieben.

Lausanne, Organisches Laboratorium der Universität, August 1924

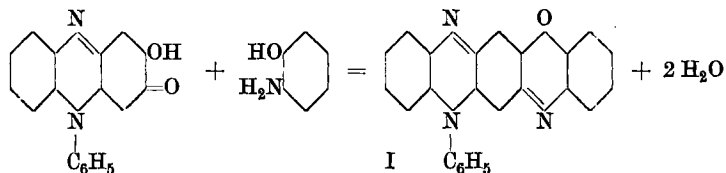
Über Derivate des Triphenazin-oxazins und des Triphen-dioxazins

von F. Kehrmann und Jack Arnold Schedler¹⁾.

(15. IX. 24.)

N-Phenyl-triphenazin-oxazin (I)

wurde durch Kondensation von Oxy-aposafranon²⁾ mit *o*-Aminophenol entsprechend der folgenden Gleichung erhalten:



1 gr Oxy-aposafranon, 0,6 gr *o*-Aminophenol-chlorhydrat und 10 gr Benzoësäure wurden solange zum Sieden erhitzt, bis die Schmelze rein blauviolett geworden war, was 5 bis 6 Minuten dauerte, dann in Alkohol gelöst, die Base mit Ammoniak gefällt, abgesaugt und mit Ammoniak und Wasser gewaschen. Zur Trennung von nebenbei immer in geringer Menge gebildetem Triphen-dioxazin (Oxydationsprodukt des *o*-Aminophenols) benutzt man zweckmässig die stärkere Basizität des neuen Körpers. Man löst die Base in verdünnter Salzsäure und schüttelt mit Äther aus, welcher sich durch das aufgenommene Triphen-dioxazin gelb färbt und intensiv gelbgrün fluoresciert. Der Äther darf sich hierbei nicht rot färben, sondern muss gelb bleiben; die rote Farbe zeigt an, dass nicht genug Salzsäure vorhanden ist; ist hingegen zu viel Salzsäure vorhanden, so geht nichts in den Äther. Man kann an der Farbe des Ätherauszugs genau erkennen, ob man Salzsäure oder Wasser hinzufügen muss. Sobald alles Triphen-dioxazin entfernt ist, fällt man mit Ammoniak von neuem die Base aus der violetten salzsauren Lösung und erhält sie so in grünlich metallschimmernden Nadelchen, welche in Wasser unlöslich, ziemlich schwer löslich in Alkohol, leichter in Benzol mit violetter Farbe und feuerroter Fluorescenz löslich sind. Zersetzt sich gegen 314° ohne zu schmelzen und wurde zur Analyse bei 110° getrocknet.

| | | | |
|--------------------|--------------|--------|----------|
| $C_{24}H_{15}ON_3$ | Ber. C 79,77 | H 4,15 | N 11,63% |
| | Gef. „ 79,45 | „ 3,90 | „ 11,86% |

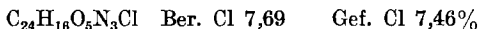
In Wasser unlöslich, löslich in Alkohol, Äther und Benzol mit violetter Farbe und prächtiger, intensiver granatroter Fluorescenz.

¹⁾ Teilweiser Auszug aus der Diss. von J. A. Schedler, Lausanne 1924.

²⁾ B. 28, 1709 (1895).

Konz. Schwefelsäure löst grünlichblau, auf Wasserzusatz violett-blau.

Das Chlorhydrat, welches durch viel Wasser hydrolysiert wird, löst sich bei Gegenwart von etwas Mineralsäure mit blauvioletter Farbe darin auf, leichter in Alkohol und Eisessig. Es krystallisiert aus der heissen mit Salzsäure versetzten wässrigen Lösung in dunklen, messingglänzenden Nadelchen. Versetzt man seine heisse Lösung in verdünnter Salzsäure mit Überchlorsäure, so krystallisiert sofort das fast unlösliche Perchlorat in hübschen, stark metallglänzenden Nadeln. Letzteres wurde zur Analyse bei 110° getrocknet.

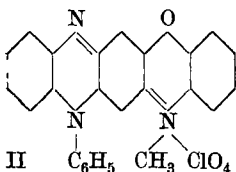


In ganz gleicher Weise kann das Nitrat, ebenfalls in Wasser schwerlöslich, und dem Perchlorat ähnlich, mit Salpetersäure gefällt werden.

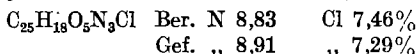
Methylammonium-verbinding des Phenyl-triphenazin-oxazins (II).

Die Methylierung der vorstehend beschriebenen Base wurde mit Methylsulfat in Nitrobenzollösung in der früher wiederholt beschriebenen

Weise ausgeführt und das Additionsprodukt durch Zusatz von Äther gefällt, abgesaugt, mit Äther gewaschen, in heissem Wasser gelöst, filtriert und das Filtrat mit Äther extrahiert, wobei der nicht addierte Anteil in den Äther geht. Die tief violettblaue wässrige Lösung schied auf Zusatz von Überchlorsäure oder Salpetersäure die betreffenden Salze in schönen Krystallen aus.

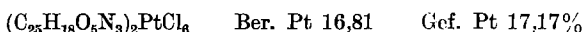


Das Perchlorat, metallisch grüne, in Wasser wenig lösliche Nadeln, wurde nach einmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol von 70% zur Analyse bei 110° getrocknet.



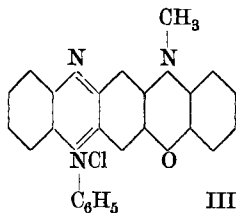
Das Nitrat bildet ziemlich grosse, goldglänzende, blättrige Krystalle und ist in siedendem Wasser ziemlich gut mit violettblauer Farbe löslich. Konz. Schwefelsäure löst das Perchlorat mit grünblauer Farbe, welche auf Wasserzusatz in violettblau übergeht.

Das Chloroplatinat fällt aus der Lösung des Chlorids in unlöslichen, dunkel-violetten, kupferglänzenden mikroskopischen Kryställchen. Zur Platinbestimmung bei 110° getrocknet.

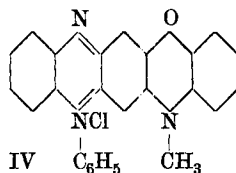


E. Diepolder¹⁾ hat früher durch Kondensation von Methylphenazoxin-o-chinon mit o-Amino-diphenylamin einen von ihm N-Methyl-triphenoxazin-phenylazoniumchlorid benannten Körper erhalten, für welchen nach seiner Bildungsweise die Wahl zwischen den beiden folgenden Formeln (III und IV) offenbleibt. Wir haben nun den von Diepolder beschriebenen Körper, welchen Hr. G. Wild im hiesigen Laboratorium nach dessen Vorschrift dargestellt hatte, mit dem oben beschriebenen Methylsulfat-additionsprodukt verglichen und identisch befunden.

¹⁾ B. 32, 3515 (1899).

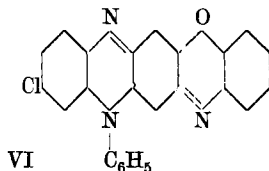
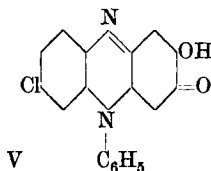


Formeln
nach
Diepolder



Die von uns gefundene Bildungsweise schliesst nun von den beiden strukturisomeren *Diepolder*'schen Formeln die Formel III vollkommen aus, so dass nur Formel IV noch übrigbleibt, welche zu der unsrigen (II) im Verhältnis der Desmotropie zwischen Para- und Ortho-chinonen steht. Wir ziehen unsere parachinoide Formel deswegen vor, weil sie einem höheren Grade von chemischem Gleichgewicht zu entsprechen scheint. Tannierte Baumwolle wird von dem Farbstoff in violett-blauen, gut waschechten, aber nicht besonders lichtechten Tönen angefärbt. Immerhin ist die Lichtechtheit viel besser wie diejenige der violetten basischen Triphenylmethanfarbstoffe.

2-Oxy-6-chlor-aposafra non (V)



wurde durch Kondensation von Dioxychinon mit Chlor-o-amino-diphenylamin nach dem gleichen Verfahren dargestellt wie früher das Oxy-aposafra non¹⁾ und gleicht diesem weitgehend in seinen Eigenschaften. Die N-Bestimmung des aus Alkohol in braunroten Nadeln erhaltenen und bei 110⁰ getrockneten Körpers ergab

$C_{18}H_{11}O_2N_2Cl$ Ber. N 8,68 Gef. N 8,71 %.

Ziegelrote Nadelchen, in Alkohol orangerot mit sehr schwacher Fluorescenz löslich.

Chlor-phenyl-triphenazin-oxazin (VI, s. o.).

Darstellung aus 1,5 gr Chlor-oxy-aposafra non, 1,5 gr o-Aminophenol-chlorhydrat und 20 gr Benzoesäure nach dem gleichen Verfahren wie der chlorfreie Körper. Die mit Ammoniak aus der alkoholischen Lösung der blauvioletten Schmelze gefällte Rohbase wurde zur Trennung von geringen Mengen eines in Benzol fast unlöslichen Nebenproduktes zwei- bis dreimal aus diesem Lösungsmittel umkrystallisiert und die ausgeschiedenen mikroskopischen braunroten, grünlich schimmernden Kryställchen zur Analyse bei 110⁰ getrocknet.

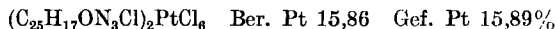
$C_{24}H_{14}ON_3Cl$ Ber. N 10,62 Gef. N 10,71 %

¹⁾ B. 28, 1709 (1895).

Ist in Alkohol und Benzol mit roter Farbe und roter Fluorescenz löslich und gibt mit verdünnter Mineralsäure violettblaue Salze. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist grünblau und wird durch Verdünnen mit Wasser blauviolett.

Methylammonium-Verbindung des Chlor-phenyl-triphenazin-oxazins.

Die Darstellung geschah genau wie diejenige des chlorfreien Körpers in Nitrobenzollösung mit Dimethylsulfat. Das Nitrat krystallisierte nach Zusatz von Salpetersäure zur Lösung des Chlorids in goldglänzenden, in heissem Wasser mit blauvioletter Farbe ziemlich gut löslichen Krystallen. Das Chloroplatinat, ein in Wasser unlösliches, schwach metallglänzendes dunkelviolett Pulver gab, bei 110° getrocknet:

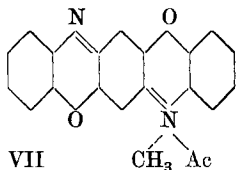


Die Lösungsfarben in konz. und verdünnter Schwefelsäure sind dieselben, wie beim nichtmethylierten Körper.

Die Färbung auf tannierter Baumwolle ist ganz wenig röter, wie die mit dem chlorfreien Salze erhaltene, und ebenfalls mässig lichteucht.

Methylammonium-Verbindung des Triphen-dioxazins. VII.

Verschiedene Versuche, Triphen-dioxazin in Nitrobenzollösung mit Dimethylsulfat zu methylieren, gaben höchstens Spuren des gesuchten Körpers. Etwas besser bildet er sich, wenn solches Phenyl-triphenazin-oxazin, welches einige Procente Triphen-dioxazin als Verunreinigung enthält, nach dem beschriebenen Verfahren methyliert wird, und kann dann aus der wässrigen Mutterlauge, aus welcher das Hauptprodukt als Nitrat gefällt wurde, und welche eine rotviolette Farbe zeigen, als Perchlorat ausgeschieden werden. Wir erhielten so einige Centigramm des Salzes, welche zur Analyse nicht ausreichten. Wir konnten hingegen den Körper durch Vergleich der Eigenschaften mit einem Kondensationsprodukt identifizieren, welches Hr. Wild im hiesigen Laboratorium aus N-Methylphenazoxin-o-chinon und o-Aminophenol erhalten hat, und welchem gemäss seiner Bildungsweise die vorstehende Konstitutionsformel zukommen muss. Die Beschreibung derselben findet sich in der folgenden Mitteilung.



Lausanne, Organisches Laboratorium der Universität, August 1924.

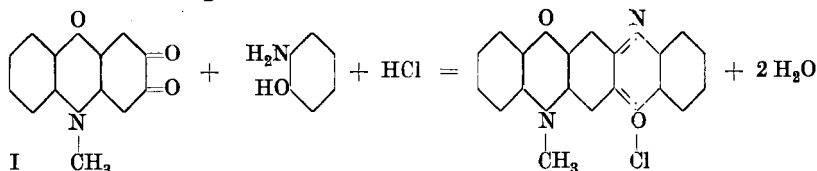
Über die Kondensation von Methyl-phenoxazin-o-chinon mit o-Aminophenol und alkylierten o-Diaminen

von F. Kehrmann und Georges Wild¹⁾.

(15. IX. 24.)

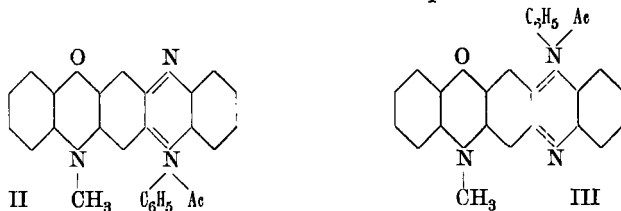
Am Schlusse der vorhergehenden Arbeit ist mitgeteilt, dass es nur schwer gelingt, das Triphen-dioxazin mit Dimethylsulfat zu methylieren und so nur Spuren der Methylammonium-Verbindung erhalten werden konnten.

Nun hat *Diepolder*²⁾ vor mehreren Jahren das von ihm dargestellte Methyl-phenoxazin-o-chinon I mit o-Aminophenol kondensiert und wider Erwarten nur Triphen-dioxazin erhalten. Normalerweise sollte diese Reaktion folgendermassen verlaufen:



Wir haben den Versuch *Diepolder's* unter anderen Bedingungen wiederholt und in der Tat einen der obigen Gleichung entsprechenden Reaktionsverlauf feststellen können. Der erhaltene Körper erwies sich identisch mit dem Einwirkungsprodukt des Dimethylsulfats auf Triphen-dioxazin. Letztere Bildungsweise, zusammengenommen mit der Tatsache, dass in einer solchen Molekel eine parachinoide Ab-sättigung der Valenzen einem höheren Grad intramolekularen Gleichgewichts entspricht, spricht übrigens sehr für die Formel VII am Schlusse der vorhergehenden Mitteilung. Die Bildung dieses Körpers aus N-Methyl-phenoxazin-chinon beweist ferner, dass bei der Addition von Methylsulfat an Triphen-dioxazin die Methylierung am Stickstoff stattfindet.

*Diepolder*³⁾ hat ferner sein Chinon auch mit o-Amino-diphenyl-amin kondensiert und lässt die Frage offen, ob das erhaltene Kondensationsprodukt der Formel II oder III entspricht.



¹⁾ Teilweiser Auszug aus der Diss. von Georges Wild, Lausanne 1924.

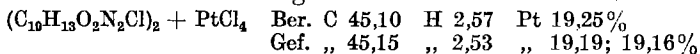
²⁾ B. 32, 3514 (1899).

³⁾ l. c.

Die von Hrn. *Schedler*¹⁾ gefundene Bildungsweise dieses Körpers durch Methylieren von N-Phenyl-triphenazin-oxazin schliesst nun die Formel III aus, da ein solcher Körper bei dieser Reaktion nicht entstehen kann. Andererseits beweist die Bildung nach *Diepolder*, dass bei der Methylierung des Phenyl-triphenazin-oxazins der Oxazin-Stickstoff methyliert wird. Aus diesen Überlegungen folgt für den Körper eindeutig die Formel II, resp. die damit tautomere, p-chinoide Formel II, Seite 10, der vorhergehenden Mitteilung. Wir haben ferner die von *Diepolder* gefundene Reaktion auf die o-Diamine der Naphthalinreihe übertragen, und so einen neuen Vertreter der Ammoniumverbindungen der gemischten Azin-oxazinreihe dargestellt.

Experimenteller Teil.

Eine Molekel Methyl-phenazoxin-o-chinon und zwei Molekeln o-Amidophenol-chlorhydrat werden bei gewöhnlicher Temperatur unter Zusatz einiger Tropfen Salzsäure in etwa der zehnfachen Gewichtsmenge Eisessig gelöst und 24 Stunden bei Zimmertemperatur unter zeitweiligem Schütteln stehengelassen. Die entstehende tiefviolette Lösung wird dann mit etwa dem zehnfachen Volumen kalten Wassers verdünnt und nach einer weiteren Stunde das ausgeschiedene Triphen-dioxazin abfiltriert. Durch Ausschütteln des Filtrats mit Äther werden die letzten Reste dieses Körpers entfernt. Durch Zusatz von etwas Salpetersäure und Aussalzen mit Natriumnitrat fällt das Nitrat des Farbstoffs in Gestalt mikroskopischer, metallisch grüner Kryställchen so gut wie völlig aus. Zur Reinigung wird es in kaltem, destilliertem Wasser gelöst, und nochmals durch Zusatz einiger Tropfen Salpetersäure ausgeschieden. Erwärmung ist bei der Reinigung zu vermeiden, da sonst Zersetzung unter Ausscheidung von Triphen-dioxazin eintritt. Versetzt man die wässrige Lösung des Nitrats mit Platinchlorwasserstoffsäure, so fällt das Chloroplatinat als unlösliches, schweres, krystallinisches Pulver aus. Bei 150° getrocknet.



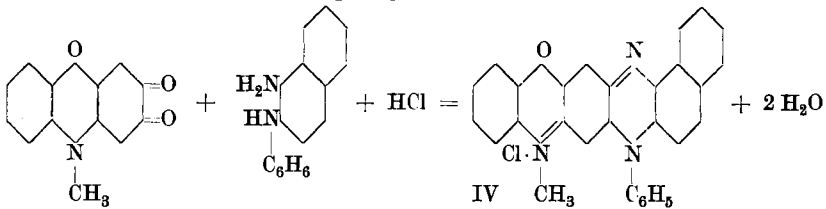
In Wasser und Alkohol löst sich das Nitrat mit blauvioletter Farbe leicht ohne Hydrolyse auf. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist schön blau und wird auf Wasserzusatz violett. Tannierte Baumwolle, aber auch Filtrierpapier, wird dunkelviolett angefärbt.

Ein genauer Vergleich der Eigenschaften mit dem in der vorhergehenden Arbeit beschriebenen Methylierungsprodukt des Triphen-dioxazins ergab völlige Identität.

Wir haben ferner das bereits von *Diepolder* beschriebene Kondensationsprodukt aus N-Methyl-phenoxazin-o-chinon und o-Amino-diphenylamin nach seinen Angaben dargestellt und durch die Vergleichung der Eigenschaften der Perchlorate bewiesen, dass es mit dem in der vorhergehenden Arbeit beschriebenen, von *Schedler* dargestellten Methylierungsprodukt des N-Phenyl-triphenazin-oxazins identisch ist.

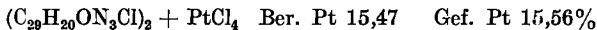
¹⁾ Siehe vorhergehende Mitteilung.

Kondensation von N-Methyl-phenoazin-o-chinon mit Phenyl-o-naphthylendiamin.

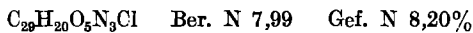


Die Kondensation gelingt nicht in Eisessiglösung, wohl aber, wenn gleiche Molekeln der Komponenten mit etwa dem zehnfachen Gewicht Benzoësäure einige Minuten zum Sieden erhitzt werden. Die blaue alkoholische Lösung der Schmelze wird mit Ammoniak eben neutralisiert und durch Wasserzusatz die Base als dunkelbraunes mikrokristallinisches Pulver gefällt. Sie wird abfiltriert, mit Wasser gewaschen und in der ausreichenden Menge Alkohol unter Zusatz von der zur Salzbildung nötigen Menge Salzsäure gelöst. Hierauf wird das halbe Volumen Benzol hinzugefügt und nun soviel Wasser, dass ebene Trennung in zwei Schichten eintritt. Die wässrige alkoholische Schicht ist intensiv blau gefärbt und enthält die Ammoniumverbindung IV als Salz, während in das Benzol ein Teil, der das Methyl durch Abspaltung bei der hohen Temperatur der Schmelze verloren hat, mit weinroter Farbe und gelber Fluoreszenz übergeht. Die wässrige Lösung wird nochmals mit etwas Benzol ausgeschüttelt und dann mit festem Natriumnitrat das Nitrat ausgesalzen. Zur Reinigung löst man es in wässrigem Alkohol, filtriert und fällt mit etwas Salpetersäure nochmals aus. Man erhält so metallisch grüne, im Wasser fast unlösliche, in Alkohol mit blauer Farbe lösliche Nadeln. Kocht man kurze Zeit mit verdünnter Natronlauge, so wird das Methyl abgespalten und die oben erwähnte, in Benzol lösliche Verbindung gebildet.

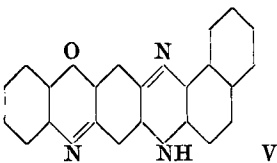
Das Chloroplatinat fällt aus der wässrig-alkoholischen Lösung des Nitrats, als in Wasser unlösliches dunkelblaues Pulver. Bei 110° getrocknet.



Das Perchlorat, ebenfalls ganz unlöslich, gab bei der Stickstoffbestimmung



Konz. Schwefelsäure löst grünlichblau, auf Zusatz von Wasser blau. Tannierte Baumwolle und auch Filterpapier werden waschecht dunkelblau angefärbt. Ersetzt man in dem mitgeteilten Verfahren das Phenyl-o-naphthylendiamin durch das gewöhnliche 1,2-Naphthyldiamin, so erhält man eine Verbindung, welcher wahrscheinlich die Formel V zukommt, da sie nur schwach basische Eigenschaften hat.

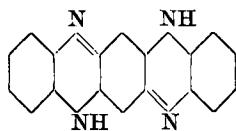


Synthesen der dem Fluorindin entsprechenden Sauerstoffisologen

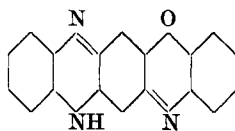
von F. Kehrman und C. Bener¹⁾.

(15. IX. 24.)

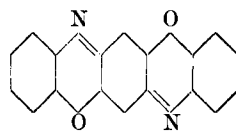
Dem Fluorindin (I) entsprechen zwei Körper, in welchen eine oder beide NH-Gruppen durch Sauerstoff ersetzt sind; es sind dies das Triphenazin-oxazin (II) und das Triphen-dioxazin (III)



I

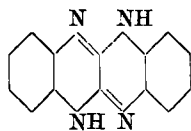


II

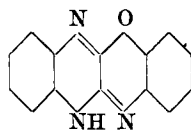


III

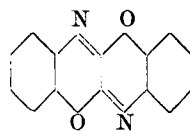
Wenn man im Fluorindin den mittleren Benzolkern durch $\equiv\text{C}-\text{C}\equiv$ ersetzt, so resultiert das von *Hinsberg*²⁾ entdeckte, durch Kondensation von 1 Molekel Oxalsäure mit 2 Molekeln o-Phenylendiamin dargestellte Fluoflavin (IV). Nun sind in dieser Reihe die entsprechenden Sauerstoffisologen (V und VI) noch nicht bekannt, was uns veranlasst hat, sie darzustellen.



IV

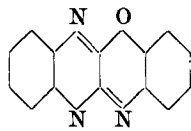


V

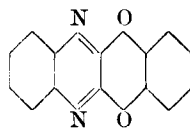


VI

Man erhält sie, wenn man in der von *Hinsberg* gefundenen Reaktion eine oder beide Molekeln o-Phenylendiamin durch o-Aminophenol ersetzt. Nimmt man an Stelle von 1 Molekel o-Phenylendiamin das o-Amino-diphenylamin, so erhält man ein N-Phenylderivat des Körpers Formel V, welchem die Formel VII zukommen muss. Nimmt man endlich an Stelle der zweiten Molekel o-Phenylendiamin eine Molekel Brenzcatechin, so erhält man ein Isomeres von V, welches der Formel VIII entspricht.



VII



VIII

¹⁾ Teilweiser Auszug aus der Diss. von C. Bener, Lausanne 1924.

²⁾ B. 29, 784 (1896).

Wir schlagen vor, den Körper V Diphenazin-oxazin, den Körper VI Diphen-dioxazin und endlich den Körper VIII Diphenazin-oxin zu nennen.

Was die Farbe der neuen Komplexe betrifft, so erhöht sie sich in dem Masse, als der Ersatz des NH durch O fortschreitet. Während Fluoflavin goldgelb ist, ist Diphenazin-oxazin schwefelgelb und Diphen-dioxazin so gut wie farblos. Endlich ist Diphenazin-oxin farblos. Alle drei Körper sind, um *v. Baeyer's* Ausdrucksweise zu gebrauchen, halochrom, d. h. sie geben Salze, die tiefer farbig sind als die freien Basen. Übrigens werden diese Salze durch Wasser sehr weitgehend hydrolysiert.

Experimenteller Teil.

Diphenazin-oxazin (V).

Man kann zur Darstellung entweder von dem von *Hinsberg* und *Pollak*¹⁾ aus 1 Molekel Oxalsäure und 1 Mol. o-Phenylendiamin erhaltenen Dioxy-chinoxalin oder auch, allerdings weniger vorteilhaft, von dem entsprechenden Dichlor-chinoxalin ausgehen.

1 Mol. Dioxy-chinoxalin und 2 Mol. o-Aminophenol-chlorhydrat werden mit der 5-fachen Gewichtsmenge Benzoësäure gemischt und zum Sieden erhitzt. Die anfangs etwas braungefärbte Schmelze wird immer intensiver gelb und wenn die Intensität nicht mehr zuzunehmen scheint, was nach 10 bis 15 Minuten der Fall ist, wird mit dem doppelten Volumen Alkohol noch heiss verdünnt, worauf sich während des Erkaltes und nach einigem Stehen das Kondensationsprodukt in Form gelber Krystalle ausscheidet. Man saugt ab, wäscht mit verdünnter Natronlauge, dann mit Wasser, trocknet und krystallisiert wiederholt, unter Anwendung von wenig Tierkohle, welche Spuren von Triphen-dioxazin aufnimmt, aus einem Gemisch von 1 Teil Alkohol und 3 Teilen Benzol um. Man erhält so schöne gelbe Nadeln, welche bei 311—312,5° schmelzen und zur Analyse bei 110° getrocknet wurden.

| | | | |
|-----------------|--------------|--------|----------|
| $C_{14}H_9ON_3$ | Ber. C 71,49 | H 3,83 | N 17,87% |
| | Gef. „ 71,85 | „ 4,13 | „ 17,76% |

In der Mutterlauge befindet sich ein farbloses Nebenprodukt, das nicht untersucht wurde.

Darstellung aus Dichlor-chinoxalin.

Ein inniges Gemisch von 1 Mol. Dichlor-chinoxalin und 2 Mol. o-Amidophenol-base wurden im Reagensglas im Ölbad auf 160° erhitzt. Die zuerst entstehende rötliche Schmelze wird bald grünlich und erstarrt dann, worauf man abkühlen lässt, fein zerreibt und mit Wasser auskocht. Dann wird mit Lauge und mit Wasser gewaschen und, wie oben angegeben, umkrystallisiert. Es bildet sich hierbei mehr Triphen-

¹⁾ B. 29, 784 (1896).

dioxazin, wie nach dem ersten Verfahren. Schmelzpunkt wie oben 311—312,5°.

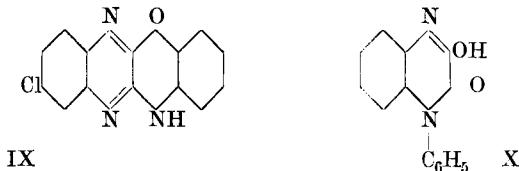
Kanariengelbe Nadeln, unlöslich in Wasser und kalten Laugen, wird aber bei längerem Kochen mit letzteren zersetzt. Alkohol und Benzol für sich allein lösen sehr schwer, bedeutend besser ihre Mischung. Diese Lösungen fluorescieren hellblaugrün. Die Lösung in konzentrierter Schwefelsäure ist orangegelb (zweisäuriges Salz), wird auf Wasserzusatz grünlich-gelb (einsäuriges Salz) und durch sehr viel Wasser unter völliger Hydrolyse entfärbt. Konz. Salzsäure bildet nur das grüngelbe einsäurige Salz. Versetzt man die Suspension in Eisessig mit der berechneten Menge Kaliumdichromat bei Gegenwart von etwas Schwefelsäure, so entsteht ein intensiv braunrot gefärbtes Oxydationsprodukt, welches wohl dem Chinoxalo-phenazin, dem Oxydationsprodukt des Fluoflavins, entspricht, jedoch vorläufig nicht weiter untersucht wurde.

Chlor-diphenazin-oxazin (IX, s. u.).

Wir haben diesen Körper dargestellt in der Absicht, das Chlor durch Aminreste zu ersetzen, um so stärkerfarbige Derivate dieser Reihe zu erhalten. Wider Erwarten gelang jedoch dieser Austausch auf keine Weise.

Das in der folgenden Mitteilung beschriebene Chlor-dioxy-chinoxalin wurde mit o-Aminophenol-chlorhydrat in Benzoësaureschmelze kondensiert und das Reaktionsprodukt genau so gereinigt, wie das chlorfreie Derivat. Schwefelgelbe Krystalle vom Smp. 298—299° aus Benzol und Alkohol, welche mit Schwefelsäure ein orangegelbes zweisäuriges und ein zitrongelbes einsäuriges Salz gaben.

$C_{14}H_8ON_3Cl$ Ber. Cl 13,17 Gef. Cl 12,90%



N-Phenyl-diphenazin-oxazin (VII).

Das zur Darstellung dieses Körpers nötige N-Phenyl-oxy-chinoxalon X (s. o.) hat Hr. *Peter Leuzinger*¹⁾ im hiesigen Laboratorium durch Kondensation von o-Amino-diphenylamin mit Oxalsäure wie folgt erhalten. 3 gr Chlorhydrat dieser Base wurden mit 6 gr entwässerter gepulverter Oxalsäure innig gemischt und dann während einer Stunde auf 160—180° erhitzt. Die erkaltete und gepulverte Schmelze wurde mit 250 cm³ Wasser aufgeköcht, dann abgekühlt und filtriert, wodurch die Oxalsäure entfernt wird. Der Rückstand wurde wiederholt mit

¹⁾ *P. Leuzinger*, Diss. Lausanne 1922.

verdünnter warmer Natriumcarbonatlösung ausgezogen und die Auszüge mit verdünnter Salzsäure angesäuert, wodurch der Körper in Form eines weissen krystallinischen Niederschlags erhalten wurde, welcher sich durch Umkrystallisieren aus viel siedendem Wasser in glänzende hübsche Nadeln verwandelt, deren Zersetzungspunkt bei 302—303° gefunden wurde. Bei 110° getrocknet.

| | | | |
|----------------------|--------------|--------|----------|
| $C_{14}H_{10}O_2N_2$ | Ber. C 70,00 | H 4,23 | N 11,76% |
| | Gef. „ 71,09 | „ 4,47 | „ 11,82% |

In kaltem Wasser fast unlöslich; lässt sich aus kochendem gut umkrystallisieren. Verdünnte Laugen lösen leicht unter Bildung von Salzen. Zur Darstellung des Phenyl-diphenazin-oxazins¹⁾ (VII) wurde genau verfahren, wie bei der Darstellung des phenylfreien Körpers. Auch die Reinigung geschah in ganz gleicher Weise. Auch hier entstehen Nebenprodukte, die in den Mutterlaugen bleiben und nicht untersucht wurden. Aus einer Mischung von 1 Teil Benzol und 3 Teilen Alkohol wurden glänzendgelbe Blättchen erhalten, deren Schmelzpunkt scharf zwischen 207,5 und 208,5° gefunden wurde. Bei 110° getrocknet.

| | | |
|--------------------|--------------|---------------|
| $C_{20}H_{13}ON_3$ | Ber. N 13,50 | Gef. N 13,62% |
|--------------------|--------------|---------------|

In Wasser unlöslich, ziemlich leicht in Benzol und Alkohol, mit hellgelber Farbe und namentlich beim Verdünnen gut wahrnehmbarer, leuchtend blaugrüner Fluorescenz. Die orangegelbe Lösung in konzentrierter Schwefelsäure wird auf Wasserzusatz rein gelb.

Diphen-dioxazin (VI).

1 Molekel Oxalsäure und 2 Mol. o-Aminophenol-chlorhydrat werden mit soviel Benzoësäure vermischt, dass beim Schmelzpunkt der Letzteren eine klare Lösung entsteht, und nun während 10 Minuten auf höchstens 200° erhitzt. Die Masse färbt sich zuerst dunkel und wird dann heller. Sobald die Farbe konstant geworden ist, vermischt man die noch heisse Schmelze mit dem doppelten Volumen Alkohol, worauf während des Erkaltes eine durch Triphen-dioxazin dunkelgefärbte Krystallisation entsteht. Diese wird abgesaugt, mit verdünnter Natronlauge und mit Wasser gewaschen und dann unter Behandeln mit Tierkohle aus Alkohol und zuletzt aus Benzol wiederholt umkrystallisiert. So wurden farblose, bei 259—260° schmelzende blättrige Krystalle erhalten, welche zur Analyse bei 110° getrocknet wurden.

| | | |
|-------------------|--------------|---------------|
| $C_{14}H_8O_2N_2$ | Ber. N 11,86 | Gef. N 12,03% |
|-------------------|--------------|---------------|

In Wasser und kalten verdünnten Laugen unlöslich; wird beim Kochen mit Lauge zersetzt. Alkohol und Benzol lösen nicht sehr leicht. Konz. Schwefelsäure bildet das grünlichgelbe einsäurige Salz; auf Zusatz von Wasser verschwindet die Farbe infolge von Hydrolyse. Rauchende

¹⁾ Aus 1 Molekel Phenyl-oxy-chinoxalon und 2 Molekel o-Aminophenol-chlorhydrat in Benzoësäure-schmelze.

Schwefelsäure löst zuerst orangefarben, diese Farbe schlägt aber sehr schnell in gelb um, indem der Körper sulfiert wird. Diese Orange-farbe gehört offenbar dem zweisäurigen Salz an.

Diphenazin-oxin (VIII).

Eine Mischung von 1 Mol. Dichlor-chinoxalin und 2 Mol. Brenz-catechin wurde im Ölbad längere Zeit auf 190—200° erhitzt. Die Masse sintert zusammen und bildet langsam eine flüssige Schmelze. Sobald sich deren Aussehen nicht mehr ändert, giesst man in Wasser und kocht solange damit aus, bis der unlösliche Anteil pulverig geworden ist. Dann wird filtriert, mit verdünnter Lauge und mit Wasser gründlich gewaschen, getrocknet und wiederholt aus Alkohol umkrystallisiert.

Lange, farblose Nadeln vom Smp. 264—265°, in Wasser unlöslich, gut löslich in kochendem Alkohol, weniger in Benzol und Äther. Längeres Kochen mit Laugen löst unter Zersetzung. Die orangegelbe Lösung in konz. Schwefelsäure wird durch stufenweises Verdünnen mit Wasser erst grünlich gelb (eins. Salz) und schliesslich unter vollkommener Hydrolyse und Ausscheidung der Base farblos. Bei 110° getrocknet.

$C_{14}H_8O_2N_2$ Ber. N 11,86 Gef. N 11,96%

Lausanne, Organisches Laboratorium der Universität,
September 1924.

Über Phenyl- und Halogen-derivate des Fluoflavins

von **F. Kehrman** und **C. Bener**¹⁾.

(15. IX. 24.)

Wie früher²⁾ gefunden worden war, gelingt die Einführung aromatischer Aminreste in die Fluorindine auf dem Umwege über die Chlorfluorindine, welche ihrerseits aus chlorierten o-Diaminen leicht synthetisch erhalten werden konnten.

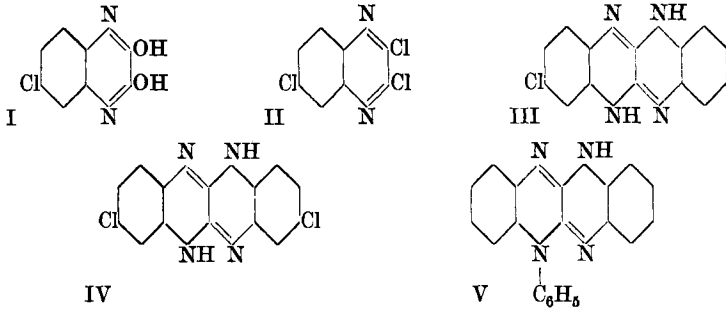
Ferner können solche Fluorindine, in welchen die Wasserstoffatome beider NH-Gruppen durch Alkyle oder Aryle ersetzt sind, durch Addition von Dimethylsulfat in die stark basischen Fluorindiniumverbindungen³⁾ verwandelt werden.

Wir haben deswegen in der Absicht, diese Reaktionen auf die Fluoflavinreihe zu übertragen, Versuche zur Darstellung chlorierter und arylierter Fluoflavine begonnen und sie auch erhalten können, jedoch gelang bisher weder der Austausch des Halogens durch Aminreste noch die Addition von Methylsulfat.

¹⁾ Teilweiser Auszug aus der Diss. von *C. Bener*, Lausanne 1924.

²⁾ *B.* **34**, 1217 (1901).

³⁾ *Helv.* **6**, 239 (1923).



Chlordioxy-chinoxalin (I).

Eine innige Mischung einer Molekel 4-Chlor-1,2-phenylendiamin-chlorhydrat und 2 Mol. entwässerter Oxalsäure wurde im Ölbad solange auf 220° erhitzt, bis die grau gewordene Schmelze erstarrt war. Nun wurde gepulvert, mit Wasser ausgekocht, in verdünnter Lauge gelöst, mit etwas Tierkohle geschüttelt, filtriert und das Filtrat vorsichtig angesäuert. Der weisse krystallinische Niederschlag wurde aus Alkohol, worin er nicht leicht löslich ist, umkrystallisiert und bildet so farblose, über 350° schmelzende Nadeln, welche zur Analyse bei 110° getrocknet wurden.

$C_8H_5O_2N_2Cl$ Ber. N 14,24% Gef. N 14,59%

In Wasser wenig, etwas besser in Alkohol löslich, unlöslich in Benzol, löslich in Laugen unter Salzbildung. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist gelblich, welche Farbe beim Verdünnen mit Wasser verschwindet.

2,3,6-Trichlor-chinoxalin (II)

entsteht durch kurzes Erhitzen von 1 Mol. Chlor-dioxy-chinoxalin mit 2 Mol. Phosphorpentachlorid auf 160°. Nach dem Aufhören der Chlorwasserstoffgas-entwicklung zersetzt man mit Wasser, wie gewöhnlich, saugt den Niederschlag ab, wäscht mit Natronlauge, dann mit Wasser, trocknet und krystallisiert aus Alkohol. Weisse, kleine, bei 143—144° schmelzende Krystalle, die zur Analyse im Vakuum getrocknet wurden.

$C_8H_3N_2Cl_3$ Ber. Cl 45,61 Gef. Cl 44,94%

In Wasser unlöslich, in Alkohol leicht, weniger in Benzol löslich. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist intensiv gelb, jedoch verschwindet die Farbe auf Wasserzusatz.

Monochlor-fluoflavin (III).

1 Mol. Chlor-dioxy-chinoxalin, 2 Mol. o-Phenyldiamin-chlorhydrat und die vierfache Gewichtsmenge Benzoësäure wurden während 20 Minuten zum Sieden erhitzt. Aus der heissen alkoholischen Auflösung krystallisiert eine stark mit Fluorindin verunreinigtes Produkt, welches zuerst aus Eisessig, dann aus Alkohol + Benzol wiederholt umkrystallisiert wurde. Goldgelbe Nadeln, welche oberhalb 350°

schmelzen, und in allen Eigenschaften dem Stammkörper sehr ähnlich sind. Wahrscheinlich ist der Körper mit dem von *Hinsberg*¹⁾ und *Pollak* durch Einwirkung von Chlorwasserstoff auf Chinoxalo-phenazin dargestellten Chlor-fluoflavin identisch. Bei 110° getrocknet.

| | | |
|------------------|--------------|-----------|
| $C_{14}H_9N_4Cl$ | Ber. N 20,89 | Cl 13,22% |
| | Gef. „ 21,03 | „ 12,86% |

Ein Versuch, das Chlor in diesem Körper gegen den Rest des Anilins auszutauschen, gelang nicht.

Dichlor-fluoflavin (IV).

Darstellung, wie oben angegeben, aus Chlor-dioxy-chinoxalin und 2 Mol. 4-Chlor-1,2-phenylendiamin-chlorhydrat. Lange, goldgelbe Nadeln aus Eisessig, sehr schwer löslich in organischen Lösungsmitteln. Schmelzpunkt über 350°. Konz. Schwefelsäure löst mit orangegelber Farbe, die auf Zusatz von Wasser in gelb übergeht.

| | | |
|--------------------|--------------|---------------|
| $C_{14}H_8N_4Cl_2$ | Ber. N 18,48 | Gef. N 18,34% |
|--------------------|--------------|---------------|

Reagierte ebenfalls nicht mit Anilin. Ausbeute an reiner Substanz etwa 1% des Ausgangsmaterials.

N-Phenyl-fluoflavin (V).

Bildet sich in schlechter Ausbeute neben farblosen Nebenprodukten, wenn Phenyl-oxy-chinoxalon²⁾ mit 2 Mol. o-Phenylendiamin-chlorhydrat und der zur Lösung ausreichenden Menge Benzoesäure während 1½ Stunden zum Sieden erhitzt werden. Nach dem Verdünnen der noch heißen Schmelze mit Alkohol scheidet sich während des Erkaltes eine gelbe Krystallmasse ab, welche neben Phenyl-fluoflavin etwas Fluorindin und zwei farblose Nebenprodukte enthält. Man saugt den Krystallbrei ab, wäscht mit verdünnter Natronlauge, dann mit Wasser, trocknet und erhitzt solange mit einem Gemisch von Benzol und wenig Alkohol, bis der ungelöste Anteil weiss geworden ist. (Nebenprodukt.) Die gelbe Lösung wird nun mit viel Alkohol vermischt und konzentriert, bis das Phenyl-fluoflavin zu krystallisieren beginnt. Die nach dem Abkühlen ausgeschiedenen Krystalle werden so oft wiederholt in derselben Weise umkrystallisiert, bis sich ihr Aussehen nicht mehr ändert. Es gelingt so, ein in Laugen unlösliches Nebenprodukt zu entfernen, welches die Neigung hat, mit dem Fluoflavin einheitliche Mischkrystalle zu bilden. Bei 110° getrocknet.

| | | |
|-------------------|--------------|---------------|
| $C_{20}H_{14}N_4$ | Ber. N 18,06 | Gef. N 18,57% |
|-------------------|--------------|---------------|

Goldgelbe Krystalle, in Wasser unlöslich, schwer löslich in Alkohol, Benzol und Eisessig. Die Lösungen sind zitronengelb und fluorescieren intensiv grün. Konz. Schwefelsäure löst mit gelber Farbe und grüner Fluorescenz. Es gelang nicht, Dimethylsulfat zu addieren.

Lausanne, Organisches Laboratorium der Universität, Sept. 1924.

¹⁾ B. 29, 784 (1896).

²⁾ Siehe die vorhergehende Mitteilung, Formel X.

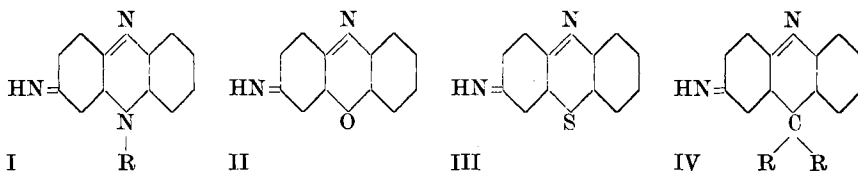
Über Carbazone.

IV. Mitteilung über farbige Derivate des Tetraphenyl-methans¹⁾

von F. Kehrman und Jean Tschui²⁾.

(15. IX. 24.)

Den Safraninen entsprechen die Safranone, den Oxazimen und Thiazimen die Oxazone und Thiazone.

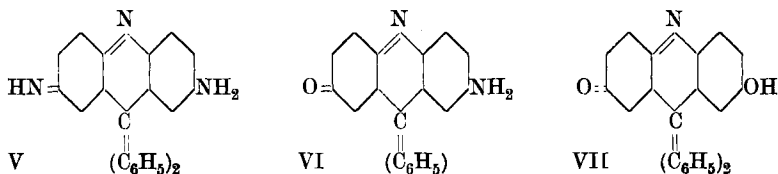


Ersetzt man in den Formeln I, II und III die Iminogruppe durch Sauerstoff, so erhält man aus I das Aposafraon, aus II das Phenoxazon, und aus III das Phenthiazon.

Da die vor einigen Jahren aufgefundenen Carbazin-farbstoffe, deren bisher einfachster Vertreter die Formel IV hat, mit den drei genannten Körperklassen viel Ähnlichkeit aufweisen, so konnte man hier die Existenz der „Carbazone“ voraussehen, welche den Carbazimen (IV) entsprechen sollten.

In der Tat lassen sich solche Carbazone nach demselben Verfahren aus den Carbazin-farbstoffen darstellen, wie z. B. Aposafraon aus Aposafraonin, nämlich durch die Einwirkung von Ätzcalkalien.

Kocht man das dem Pheno-safraonin entsprechende symmetrische Diamin der Carbazingruppe, welches der Formel V entspricht, mit verdünnter Natronlauge, so entstehen der Reihe nach zuerst ein Aminocarbazon (VI) und dann ein Oxy-carbazon (VII)



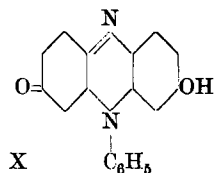
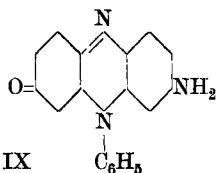
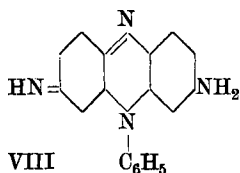
genau wie aus Pheno-safraonin zuerst Safraninon³⁾ und dann Safranol⁴⁾ (VIII, IX und X) gebildet werden.

¹⁾ I.—III. Mitteilung Helv. **2**, 315 (1919); **2**, 379 (1919); **4**, 538 (1921).

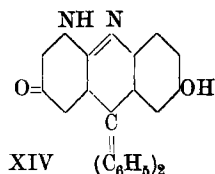
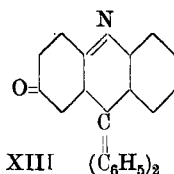
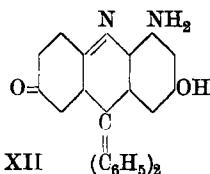
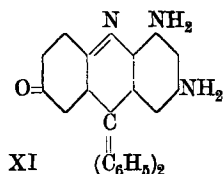
²⁾ Teilweiser Auszug aus der Diss. von J. Tschui, Lausanne 1924.

³⁾ George F. Jaubert, B. **28**, 270 (1895).

⁴⁾ Nietzki und Otto, B. **21**, 1593 (1888).



Wir haben ferner noch ein Diamino-carbazon (XI) und ein Amino-oxy-carbazon (XII) sowie einige Acetylderivate daraus dargestellt, während das Carbazon (XIII) selbst bisher nicht erhalten worden ist.



Experimenteller Teil.

2-Amino-carbazon (VI).

1 gr Chlorhydrat von 2-Amino-carbazim¹⁾ wurde in der eben ausreichenden Menge Alkohol von 80% gelöst und die blaugrüne Lösung mit doppelt so viel Natronlauge von 10% versetzt, als nötig ist, um die Farbbase in Freiheit zu setzen, was man an dem Umschlagen der Farbe in rot gut erkennen kann. Fällt die Base teilweise aus, so bringt man sie durch Zusatz von etwas Alkohol in Lösung. Nun wird am Rückflusskühler gekocht, bis die Farbe wieder blau geworden, aber nicht so lange, bis die grünblaue Farbe einer alkalischen Lösung von Oxy-carbazon erschienen ist. Setzt man im richtigen Augenblick Wasser zu, so fällt das Amino-carbazon als grün glänzendes krystallinisches Pulver aus und wird abfiltriert; entsteht kein Niederschlag, so äthert man aus, wäscht den Äther mit ganz verdünnter Natronlauge, dann mit sehr verdünnter Essigsäure und schliesslich mit reinem Wasser, wodurch Oxycarbazon und Amino-carbazim entfernt werden, destilliert den Äther bis auf einen kleinen Rest ab, versetzt mit etwas Alkohol, destilliert nun den Rest des Äthers ab und fällt endlich nochmals mit Wasser. Der Körper krystallisiert dann in kleinen messingglänzenden Nadelchen, welche beim Zerreiben ein violettes Pulver geben und bei 248 bis 249° schmelzen. Sehr interessant ist, dass die Lösungsfarbe des Körpers in ganz ungewöhnlich hohem Masse von der Natur des Lösungsmittels abhängig ist²⁾; so ist die ätherische Lösung kirschrot mit ziegelroter Fluorescenz, die Lösung in Benzol orangerot, gelb fluorescierend, diejenige in Chloroform orange gelb, mit gelber Fluorescenz, die alkoholische Lösung endlich bei Zimmertemperatur rein blau, beim Kochen aber rotviolett, um beim Abkühlen wieder

¹⁾ Helv. 2, 389 (1919).

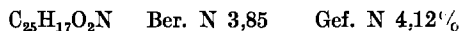
²⁾ Vergleiche in dieser Hinsicht B. 37, 3581 (1904); 50, 882 (1917).

blau zu werden. Wir erhielten diese Substanz bisher nur in sehr kleinen Mengen als Zwischenprodukt bei der Darstellung der folgenden. Die Analyse und genauere Untersuchung bleibt vorbehalten. Kocht man, ohne diesen Körper zu isolieren, die mit Lauge versetzte alkoholische Lösung des Amino-carbazims so lange, bis die grünblaue Farbe sich nicht weiter verändert, so ist alles in

2-Oxy-carbazon (VII)

übergegangen. Die Umwandlung ist beendet, wenn eine Probe beim Ansäuern mit verdünnter Salzsäure, unter Entfärbung der Lösung, einen braunroten Niederschlag gibt. Man lässt jetzt den Alkohol in einer Porzellanschale bei Zimmertemperatur verdunsten, filtriert die zurückbleibende grünblaue wässrige Lösung von unlöslichen Zersetzungsprodukten ab und wäscht mit heissem Wasser nach, dem man vorher einige Tropfen Lauge zugesetzt hat. Dann wird mit Essigsäure angesäuert, der Niederschlag abfiltriert, mit Wasser gewaschen, getrocknet und aus Benzol unter Zusatz einer Spur Tierkohle und dann nochmals aus Alkohol umkrystallisiert.

Bis zu 5 mm lange, dunkelbraune, tafelförmige Krystalle mit grünlichem Metallglanz, in Wasser unlöslich, gut löslich in Alkohol mit orangegelber, in Benzol und Äther mit gelber Farbe, vom Smp. 232—233°. Sie wurden nach dem Pulvern zur Analyse bei 120° getrocknet.

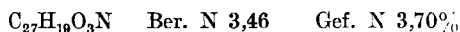


Alkalien lösen leicht mit prächtig methylenblauer Farbe unter Bildung von Salzen. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist methylenblau wie die alkalische, und wird auf Wasserzusatz zuerst violett, dann rot.

Die Alkalisalze des Oxy-carbazons haben dieselbe Farbe wie die einsäurigen Säuresalze des Amino-carbazims. Dieselbe Regelmässigkeit findet sich wieder bei den analogen Derivaten der Safranin-, Thiazin- und Oxazinreihe. Eine alkalische Lösung von Safranin-monochlorhydrat; eine alkalische Thionollösung ist violett, wie *Lauth'sches* Violett usw. Der Schluss ist nicht abzuweisen, dass beide Körperreihen gerade in denjenigen konstitutionellen Momenten übereinstimmen müssen, welche auf die Farbe von wesentlichem Einfluss sind, jedoch möchten wir an dieser Stelle darauf noch nicht eingehen.

Das Acetylderivat entsteht, wenn Oxy-carbazon unter Zusatz von etwas wasserfreiem Natriumacetat mit Essigsäure-anhydrid einige Zeit auf dem Wasserbad erhitzt wird. Die anfangs gelbrote Lösung wird langsam goldgelb. Nach dem Zerstören des überschüssigen Anhydrids mit Wasser wird mit Benzol ausgeschüttelt, die Benzollösung gründlich mit Wasser gewaschen, dann eingeeengt und durch Zusatz von niedrig siedendem Ligroin etwaige Verunreinigungen ausgefällt.

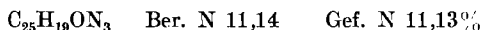
Hierauf wird nochmals filtriert, das Lignoïn durch Verdunsten entfernt und der Rückstand aus Benzol krystallisiert. So wurden dicke, durchsichtige, bräunlichgelbe Prismen erhalten, welche an der Luft unter Verlust von Krystallbenzol ihren Glanz verlieren und hellorange-gelb werden. Schmelzpunkt bei 208—209°. Bei 110° getrocknet.



In Wasser und verdünnten kalten Laugen unlöslich; wird beim Erwärmen mit letzteren verseift unter Bildung der blauen Alkalisalze des Oxykörpers. Die Lösungen in Alkohol, Äther und Benzol sind rein gelb. Konz. Schwefelsäure löst grünblau, indem die Acetylgruppe abgespalten wird.

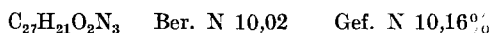
5,7-Diamino-carbazon-2 (XI).

Das Chlorhydrat des entsprechenden Carbazims¹⁾ wurde in der nötigen Menge von mit dem gleichen Gewicht Wasser vermischtem Alkohol heiss gelöst und mit der doppelten der zum Farbenumschlag nötigen Menge Natronlauge versetzt. Die zuerst rot gewordene Lösung färbt sich langsam violett. Nach 3-stündigem Kochen versetzt man mit dem gleichen Volumen heissen Wassers und lässt 12 Stunden stehen. Man erhält so eine Ausscheidung schwarzer, grünlich schimmernder Blättchen, welche ein braunviolett Pulver geben. Nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol wurde der Smp. bei 277—278° gefunden. Bei 110° getrocknet



Die alkoholische Lösung ist rotviolett, die ätherische bräunlichrot, diejenige in Benzol orange-gelb. Konz. Schwefelsäure löst etwas trüb blau, auf Wasserzusatz wenig intensiv bräunlich-violett.

Behandelt man den Körper mit Essigsäure-anhydrid bei gewöhnlicher Temperatur, so entsteht eine rotbraune Lösung, aus der bei genügender Konzentration sich bald Krystalle ausscheiden, die aus einem Mono-acetyl-derivat bestehen. Durch Umkrystallisieren aus einer Mischung von Benzol mit wenig Alkohol wurden braune, grün-glänzende dünne Blättchen erhalten, die bei 236—237° nach vorherigem Sintern schmolzen und bei 110° getrocknet wurden.



In Wasser unlöslich, löslich in Alkohol mit bräunlichroter Farbe, in Benzol bedeutend schwieriger.

Amino-oxy-carbazon (wahrscheinlich XIV, s. o.).

Kocht man das Diamino-carbazim in alkoholischer Lösung nach Zusatz von genügend Lauge so lange, bis eine rein violette, sich nicht weiter verändernde Farbe aufgetreten ist, so erhält man obigen Körper.

¹⁾ Helv. 2, 390 (1919).

Man fällt mit verdünnter Essigsäure, schüttelt mit Äther aus und extrahiert die ätherische Lösung so oft wiederholt mit verdünnter Natronlauge, bis diese nicht mehr violett wird. Dann wird nochmals mit Essigsäure gefällt. Mit Essigsäure-anhydrid entsteht ein orangegelbes Acetylderivat. Die weitere Untersuchung dieser Substanz bleibt einstweilen vorbehalten.

Lausanne, Organisches Laboratorium der Universität, September 1924.

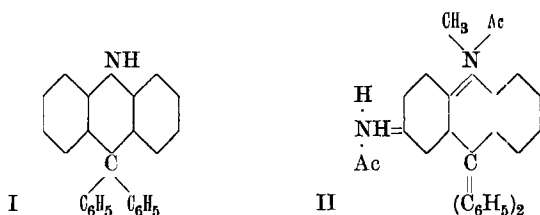
Über Methyl-diphenyl-carbazin und einige Nitro-derivate desselben.

V. Mitteilung über farbige Derivate des Tetraphenyl-methans

von F. Kehrman und Jean Tschui¹⁾.

(15. IX. 24.)

Mit dem Namen Diphenyl-carbazin hat der Eine von uns früher²⁾ das von *v. Baeyer*³⁾ erhaltene Diphenyl-dihydro-acridin der Formel I bezeichnet.



Durch Nitrieren, Reduzieren und Oxydieren sind aus diesem die Carbazinfarbstoffe erhalten worden, die in den vier vorhergehenden Mitteilungen beschrieben worden sind.

Nun ist bekannt, dass sich aus am Ringstickstoff methyliertem Thio-diphenylamin durch Nitrieren und Reduzieren Leukoderivate einer neuen Klasse von Azoniumderivaten der Thiazinreihe darstellen lassen, von welchen einige Repräsentanten vor mehreren Jahren⁴⁾ beschrieben worden sind.

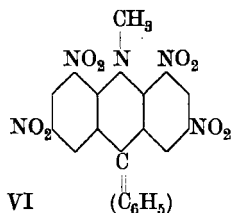
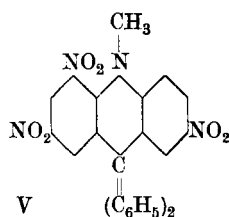
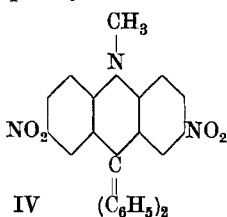
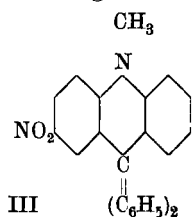
Dieser Umstand hat uns veranlasst, zu sehen, ob man in der Carbazinreihe zu analogen Substanzen, beispielsweise zu dem Körper II würde gelangen können.

Dieses Ziel haben wir indessen noch nicht erreicht. Wir haben zwar ohne Schwierigkeit Diphenyl-carbazin am Ringstickstoff methylieren können, aus dem Methylderivat eine Anzahl von Nitrokörpern erhalten und diese zu Aminokörpern reduzieren können, jedoch gelang

¹⁾ Teilweiser Auszug aus der Diss. von *J. Tschui*, Lausanne 1924.

²⁾ *Helv.* **2**, 379 (1919). ³⁾ *B.* **37**, 3202 (1904). ⁴⁾ *B.* **52**, 137 (1919).

die Oxydation der letzteren zu Farbstoffen bisher nicht in befriedigender Weise. Wir beschränken uns daher im Nachstehenden auf die Beschreibung des Methyl-diphenyl-carbazins und seiner Nitroderivate.



N-Methyl-*C*-diphenyl-carbazin (Formel entspr. I).

5 gr Diphenyl-dihydro-acridin, 5 gr Methyljodid und 15 cm³ Methylalkohol wurden im Bombenrohr während 7 bis 8 Stunden auf 130° erhitzt. Nach dem Erkalten wird die grüne Krystallmasse mit bisulfithaltigem Wasser gewaschen, getrocknet, in Benzollösung mit Tierkohle entfärbt, filtriert, mit dem doppelten Volumen Alkohol vermischt und das Lösungsmittel abdestilliert, bis eine Ausscheidung beginnt, welche nötigenfalls nochmals in gleicher Weise behandelt wird. So wurden derbe, farblose, durchsichtige Krystalle erhalten, welche in Wasser unlöslich, in Alkohol und Eisessig ziemlich löslich, in Benzol leicht löslich sind und bei 162—163° unzersetzt schmelzen. Bei 110° getrocknet.

C₂₆H₂₁N Ber. N 4,03 Gef. N 4,18; 4,24%

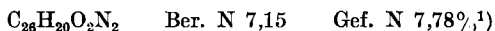
Nitroderivate.

Die Nitrierung des Methyl-diphenyl-carbazins liess sich in Eisessig-lösung mit konz. Salpetersäure leicht durchführen. Je nachdem man die Bedingungen wählte, konnten vier verschiedene Nitroderivate erhalten werden, nämlich je ein Mono-, Di-, Tri- und Tetranitrokörper. Sie unterscheiden sich von den früher beschriebenen Nitrokörpern des nicht methylierten Diphenyl-carbazins durch im allgemeinen hellere Farbe, sowie ferner dadurch, dass sie mit alkoholischer Lauge nicht reagieren. Wie ihre Konstitutionsbestimmung ergab, treten hier die Nitrogruppen, genau wie es beim nichtmethylierten Körper der Fall war, immer in Ortho- und Parastellung zum Ringstickstoff. Kocht man die durch Reduktion dieser Nitrokörper mit Zinn und Salzsäure erhaltenen Amine kurze Zeit mit konz. Bromwasserstoffsäure, so wird

das Methyl abgespalten und man erhält die bereits bekannten Leukokörper, welche durch ihre charakteristischen Oxydationsprodukte leicht identifiziert werden konnten.

Mononitro-methyl-diphenyl-carbazin (III).

2 gr Methylderivat wurden in der gerade ausreichenden Menge Eisessig siedend gelöst, unter Schütteln abgekühlt, um einen feinkrystallinischen Niederschlag zu erzielen, und nun in Anteilen unter Abkühlen mit einer Mischung von 0,54 gr rauchender Salpetersäure und 3 cm³ Eisessig versetzt. Der anfangs weisse Niederschlag färbt sich langsam gelb. Nach 12-stündiger Einwirkung bei Zimmertemperatur wird abgesaugt und aus Eisessig umkrystallisiert. Die erste Fraktion erwies sich als aus Dinitroderivat bestehend. Die Mutterlauge davon schied nach teilweisem Eindampfen eine zweite Fraktion aus, die nach nochmaligem Umkrystallisieren aus einer Mischung gleicher Teile Alkohol und Benzol in Gestalt zitronengelber Kryställchen rein erhalten wurde und sich als Mononitroderivat erwies. Bei 150° getrocknet.

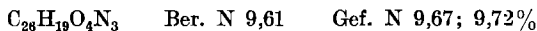


Durch Reduktion mit Zinn und Salzsäure wurde ein schwerlösliches Zinndoppelsalz und nach dem Entzinnen ein ebenfalls schwerlösliches Chlorhydrat erhalten, welches durch einstündiges Kochen mit konz. Bromwasserstoffsäure und darauffolgende Oxydation mit Ferrichlorid ein zitrongelbes Chlorid liefert, welchem eine ganz hellgelbe Base entsprach. Der Vergleich ergab Identität mit Diphenyl-carbazim²⁾. Gibt mit alkohol. Natronlauge keine Farbenreaktion und ist in Alkohol, Benzol und Eisessig ziemlich löslich.

Dinitro-methyl-diphenyl-carbazin (IV).

3 gr Methylderivat wurden in 30 cm³ Eisessig heiss gelöst, unter Schütteln abgekühlt und mit einer Mischung von 1,5 gr rauchender Salpetersäure und 5 cm³ Eisessig unter Abkühlen versetzt. Die nach 12 Stunden entstandene Krystallisation wurde zweimal aus Eisessig umkrystallisiert.

Zitronengelbe, glänzende Prismen, welche bei 279° schmelzen. Ziemlich schwerlöslich in Benzol, Alkohol und Eisessig, leichter in Chloroform, aus welchem derbe, glänzende Krystalle erhalten wurden. Bei 150° getrocknet.



Das Reduktionsprodukt wurde während 1 Stunde mit konz. Bromwasserstoffsäure gekocht und die nach dem Erkalten ausgeschiedenen farblosen Krystalle in wässriger Lösung mit Ferrichlorid oxydiert. Die intensiv blaugrüne Lösung wurde mit Ammoniak alkalisch gemacht

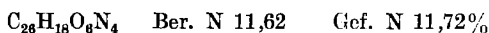
¹⁾ Der Körper enthielt vielleicht noch etwas Dinitroderivat, von dem er nicht leicht zu trennen ist.

²⁾ Helv. 2, 386 (1919).

und mit Äther ausgeschüttelt; dieser färbt sich orangerot mit gelber Fluorescenz. Schüttelt man diese Lösung mit verdünnter Essigsäure, so geht die Farbbase völlig mit grünblauer Farbe in diese. Diese Eigenschaften beweisen das Vorliegen von 2-Amino-diphenyl-carbazim¹⁾, womit für den erhaltenen Dinitrokörper die obenstehende Formel IV bewiesen ist.

Trinitro-methyl-diphenyl-carbazin (V).

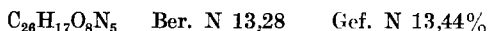
1 gr Dinitroderivat wurde fein zerrieben, mit 10 cm³ Eisessig gemischt, und dann mit 2,8 gr rauchender Salpetersäure, vorher verdünnt mit 3 cm³ Eisessig, übergossen. Das Dinitroderivat löst sich langsam und an seiner Stelle krystallisieren gelbe Nadeln des Trinitrokörpers. Diese wurden nach 12 Stunden abgesaugt und einmal aus Eisessig umkrystallisiert. So wurde zitrongelbe, in Alkohol und Benzol sehr schwer, besser in heissem Eisessig lösliche Nadeln erhalten, welche bei ungefähr 305° nicht unzersetzt schmolzen. Bei 110° getrocknet.



Reduktion, Oxydation und Verseifung des Amins wurden genau so ausgeführt, wie vorstehend beim Dinitrokörper beschrieben ist. Die erhaltene Farbbase war in jeder Beziehung identisch mit 2,5-Diamino-carbazim²⁾ (Salze blauviolett, Base gelblichrot ohne Fluorescenz), womit die Formel bewiesen ist. Das

Tetranitro-methyl-diphenyl-carbazin (VI)

erhält man am sichersten, wenn man die nach 12 Stunden ausgeschiedenen Krystalle des Trinitroderivats, ohne sie von ihrer Mutterlauge zu trennen, mit rauchender Salpetersäure versetzt, bis die Krystalle sich aufzulösen beginnen. Lässt man nun einige Stunden unter zeitweisem Umschütteln stehen, so verschwinden die Krystalle des Trinitrokörpers und an ihrer Stelle erscheinen die Krystalle des höher nitrierten Produkts. Nach 6 Stunden gibt man nochmals etwas konz. Salpetersäure zu, aber nicht so viel, dass die Krystalle sich lösen, und giesst das ganze in viel Wasser. Der hellgelbe krystallinische Niederschlag wird nach dem Abfiltrieren und Waschen mit Wasser aus viel siedendem Eisessig umkrystallisiert. Man erhält so sternförmig gruppierte Kryställchen von gelber Farbe, die viel schwerer löslich sind, wie die übrigen hier beschriebenen Körper. Sie zersetzen sich, ohne vorher zu schmelzen. Mit alkoholischer Lauge ergeben sie keine Färbung. Bei 120—130° getrocknet.



Die Aufarbeitung des Reduktionsproduktes ergab eine in Äther violettrot lösliche Farbbase, die aus dieser Lösung schon mit Wasser mit blauer Farbe ausgeschüttelt wird, und aus den Salzlösungen nur nach

¹⁾ Helv. 2, 389 (1919).

²⁾ l. c. 390.

Zusatz von fixen Alkalien, nicht aber von Ammoniak, in den Äther geht. Es sind dieses die charakteristischen Eigenschaften des 2,4,5-Triaminocarbazins, womit die Konstitution des Tetranitroderivats bewiesen wird.

Reduziert man die vorstehend beschriebenen vier Nitrokörper mit Stannochlorid und Salzsäure und behandelt die Reduktionsprodukte, ohne aber mit Bromwasserstoff das Methyl abzuspalten, mit Ferrichlorid, so erhält man unbeständige farbige Oxydationsprodukte, deren Isolierung in krystallisierter Form bisher nicht gelungen ist. Ihr weiteres Studium bleibt einstweilen vorbehalten.

Wir haben schliesslich einige Acetylderivate der früher beschriebenen Carbazinfarbstoffe dargestellt, welche später beschrieben werden sollen.

Lausanne, Organisches Laboratorium der Universität, Sept. 1924.

Konstitution und Farbe XI.

Über gesetzmässige Veränderungen der Farbe, welche organische Substanzen saurer Natur bei der Salzbildung mit Basen erleiden

von **F. Kehrman**.

(6. I. 25.)

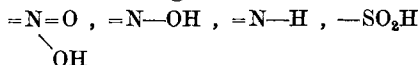
Vor einigen Jahren¹⁾ habe ich versucht, die gesetzmässigen Farbänderungen, welche basische organische Substanzen bei der Salzbildung mit Säuren zeigen, unter gemeinsame Gesichtspunkte anzuordnen und zu gruppieren.

Ich möchte nun heute in ähnlicher Weise eine Reihe von Vorgängen, in gewissem Sinne entgegengesetzter Natur, zusammenfassend beleuchten, nämlich die Farbänderungen, welche auftreten, wenn saure organische Substanzen Salze mit starken Basen bilden.

Das Problem gestaltet sich verhältnismässig einfach, wenn man die Salzbildung mit Alkalien und wässrige Lösungen ins Auge fasst, da man hier den Effekt der Ionisierung gut kontrollieren kann. Fragt man sich zunächst, welche Atomgruppen einen sauren Charakter organischer Substanzen bedingen können, so sieht man, dass diese Gruppen sehr zahlreich und verschiedenartig sind. Die wichtigsten sind wohl die folgenden:

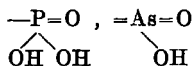


alle drei direkt an Kohlenstoff gebunden. Hierzu kommen



¹⁾ Helv. 5, 158 (1922).

und noch einige seltener vorkommende Gruppen wie



und andere mehr, deren Einfluss kaum bekannt ist.

Vor allem ist festzustellen, dass auf diesem Gebiete bisher weit weniger allgemeine Gesetzmässigkeiten festgestellt worden sind, wie auf dem Gebiet der Salzbildung basischer Substanzen mit Säuren. Weitans am häufigsten beobachtet ist der Einfluss der Salzbildung des Phenolhydroxyls auf die Farbe, ferner der Einfluss der Salzbildung von Carbonsäuren und der Isonitroso-gruppe. Hier kann man einige Regelmässigkeiten erkennen, die zum Teil recht merkwürdig sind. Salze der übrigen sauren Gruppen scheinen bisher noch keinem vergleichenden Studium unterworfen worden zu sein, so dass sie einstweilen von der Diskussion ausgeschlossen werden können. Es sollen daher im folgenden nur die 3 Gruppierungen $\equiv\text{C—COOH}$, $\equiv\text{C—OH}$ und $=\text{C=NOH}$ in bezug auf von ihnen bedingte Farbänderungen bei der Salzbildung mit Basen, insbesondere mit Alkalien studiert werden.

I. Salzbildung von Carbonsäuren.

Die bisherigen Resultate stimmen darin überein, dass die Salzbildung von Carbonsäuren im allgemeinen eine sehr merkbliche Farberhöhung zur Folge hat. Ich beschränke mich hier darauf, in dieser Beziehung auf die in dem Buche von *H. Ley*¹⁾ angeführten Fälle zu verweisen.

II. Salzbildung von Phenolen.

Nach allem, was man bisher darüber weiss²⁾, bringt die Salzbildung des Phenolhydroxyls eine ausgesprochene Farbvertiefung mit sich, und zwar im Gesamtgebiet des Spektrums. Die Salze des Phenols und der Naphthole zeigen positive Verschiebung im Ultraviolett. Die Salze der Nitrophenole, Azophenole, Oxyketone, Oxychinone sind anscheinend fast ausnahmslos tiefer farbig, wie die freien Verbindungen²⁾.

Nun zeigen sich interessante Beziehungen, wenn man die Farben der sichtbar farbigen Phenole und ihrer Alkalisalze mit den Farben der entsprechend konstituierten Amine und ihrer Säuresalze vergleicht. Der meistens farbvertiefende Effekt von in Chromogene eingeführten —OK- oder —ONa-Resten ist oft von ähnlicher Grössenordnung, im allgemeinen etwas grösser wie der farbenvertiefende Effekt von freien Aminogruppen, während die freien Phenole den Säuresalzen der entsprechenden Amine optisch ähnlich sind. Seit vielen Jahren pflege ich beispielsweise in meiner Vorlesung über Farbstoffe auf die folgenden Beziehungen hinzuweisen. Es entsprechen sich

¹⁾ Dr. *H. Ley*, Farbe und Konstitution bei organischen Verbindungen, Leipzig, S. Hirzel.

²⁾ *F. Kehrman*n, Ch. Z., 14, No. 31 und folgende (1890).

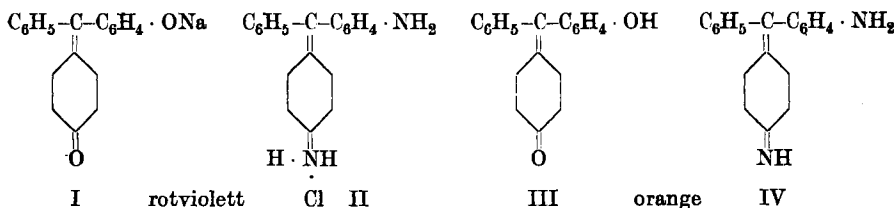
ortho-Nitrophenol-natrium und ortho-Nitranilin,
 beide orangerot,
 para-Nitrophenol-natrium und para-Nitranilin,
 beide zitronengelb
 Oxy-naphthochinon-natrium und Amino-naphthochinon,
 beide orangerot
 Oxy-azobenzol-natrium und Amino-azobenzol,
 beide orange gelb
 ferner
 ortho-Nitrophenol frei und ortho-Nitranilin-chlorhydrat,
 beide zitronengelb
 para-Nitrophenol frei und para-Nitranilin-chlorhydrat
 beide fast farblos
 Oxy-naphthochinon frei und Amino-naphthochinon-chlorhydrat,
 beide hellgelb.

Hingegen entsprechen sich nicht

Oxy-azobenzol frei und Amino-azobenzol-chlorhydrat.

Ersteres ist orange gelb, letzteres tief blautichig-rot. Der Grund dieser Ausnahme liegt entweder darin, dass beim Amino-azobenzol der Azostickstoff die Säure fixiert, oder aber darin, dass infolge chinoider Umlagerung eine Imino-gruppe gebildet wird, die die Säure bindet, was dann wie gewöhnlich Farbvertiefung bedingt¹⁾.

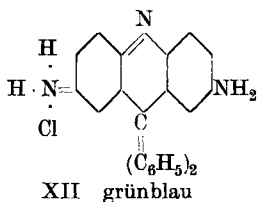
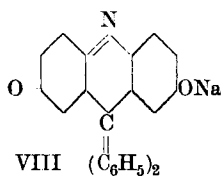
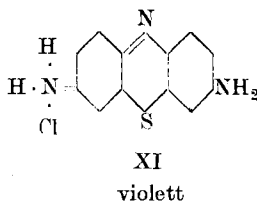
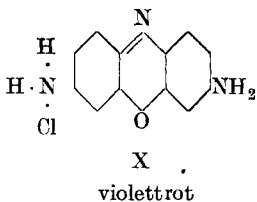
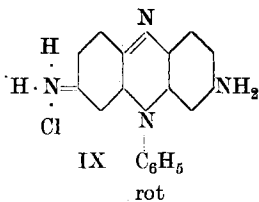
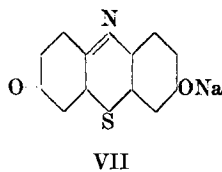
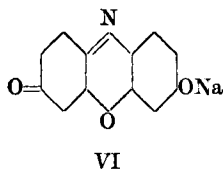
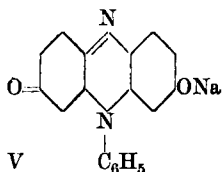
Andere sehr interessante Beziehungen ergeben sich, wenn man gewisse Hydroxylderivate chinoider Substanzen mit analogen Amino-derivaten vergleicht. Die Alkalisalze des Benzaurins (I) zeigen nicht etwa die Farbe der Base des *Doebner'schen* Violetts, sondern diejenige von dessen Salzen mit Säuren²⁾ (II), während freies Benzaurin und die Iminbase des *Doebner'schen* Violetts fast die gleiche orange Farbe besitzen (IV und III).



Die Alkalisalze des Safranols, des Oxy-oxazons, des Thionols und des Oxy-carbazons (V bis VIII) sind genau so gefärbt, wie jeweils die Säuresalze des Phenosafranins, des Amino-oxazins, des Thionins und des Amino-carbazins (IX bis XII) und nicht wie die betreffenden Basen

¹⁾ B. 48, 1933 (1915); 50, 856 (1917).

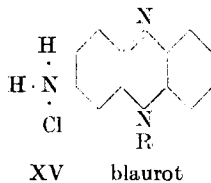
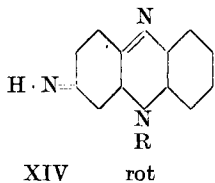
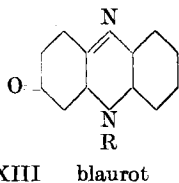
²⁾ A. v. Baeyer, A. 354, 152 (1907); 372, 80 (1910).



Hier hat demnach die Salzbildung dieser Phenole mit Alkalien fast denselben farbvertiefenden Effekt, wie die Salzbildung der Iminbasen mit Säuren. Die freien Phenole sowohl wie die freien Iminbasen sind unter sich wenig verschieden orangerot bis orange-gelb gefärbt. Am geringsten ist die Farbvertiefung in der Reihe des Safranins, von orange nach rot, am stärksten in der Reihe des Carbazins, von orangegelb nach grünblau.

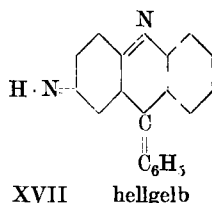
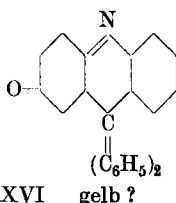
Wenn man sich auf die bis jetzt bekanntgewordenen Regelmässigkeiten stützt, kann man übrigens die zuletzt mitgeteilten Tatsachen voraussehen.

Da im allgemeinen die farbvertiefende Wirkung einer CO-Gruppe etwas stärker ist, wie diejenige einer C=NH-Gruppe, so wird z. B. Aposafra non (XIII) etwas tiefer farbig sein als Aposafra nin-base (XIV),



was in der Tat der Fall ist. Nun hat die Salzbildung einer C=NH-Gruppe mit Säuren gewöhnlich einen die Farbe vertiefenden Einfluss, welcher in diesem Falle bewirkt, dass Aposafra ninchlorhydrat (XV) deutlich bläustichiger ist wie seine Base und sogar das Aposafra non etwas übertrifft. Wie wir ferner oben hervorgehoben haben, ist die Wirkung einer ONa-Gruppe von der gleichen Grössenordnung, nur um einen ganz geringen Betrag stärker, wie die Wirkung einer Amino-Gruppe. Wenn wir demnach einerseits in das Aposafra non eine ONa-Gruppe, andererseits in das Aposafra nin-chlorhydrat eine Amino-

gruppe in sich entsprechende Stellen der Molekeln einführen, so ist vorauszusehen, dass Oxy-aposafranon-natrium etwa so gefärbt sein wird, wie Phenosafranin-chlorhydrat, was ebenfalls zutrifft. Genau dieselben Überlegungen lassen sich ceteris paribus mit demselben Endresultat in der Oxazin- und Thiazin-reihe anstellen, da hier die betreffenden Derivate sämtlich bekannt sind. In der Carbazinreihe fehlt jedoch noch das Carbazon (XVI), dessen gelbe Farbe indessen mit Sicherheit vorausgesagt werden kann. Es muss etwas tiefer gelb sein, wie das hellgelbe Carbazim (XVII).



III. Bezüglich der Farbänderungen bei der Salzbildung der Oxime mit Alkalien mag es hier einstweilen genügen, auf die besonders von *A. Hantzsch* und seinen Mitarbeitern studierten Erscheinungen der „Pantochromie“ der Violurate und ähnlicher Verbindungen hinzuweisen.

Lausanne, 4. Januar 1925. Organisches Laboratorium der Universität.

Über Aufbau und Abbau der Kohlenhydrate im Organismus

I. Mitteilung

von **Alfred Gigon**.

(10. XI. 24.)

I.

Die Abhandlungen *Karrer's*¹⁾ und seiner Mitarbeiter über Polysaccharide haben für den Stoffwechsel einige wichtige Daten geliefert, die in Verbindung mit Tatsachen aus der experimentellen Physiologie und Pathologie mir geeignet erscheinen, neue Einblicke in den Kohlenhydratstoffwechsel zu bieten.

1. *Karrer* hat nachgewiesen, dass Glykogen und Stärke polymere Formen des Maltose-anhydrids darstellen.

Die Bestimmung der Verbrennungswärmen einiger Kohlenhydrate lieferte folgende für die nachstehenden Betrachtungen wichtigen Werte:

| | | | |
|------------------|-----------|------------------------------------|-----------|
| für 1 gr Glucose | 3743 cal. | 1 gr Glucose-1,2-anhydrid ber. ca. | 4288 cal. |
| 1 gr Maltose | 3949 cal. | 1 gr Stärke bzw. Glykogen | 4183 cal. |
| 1 gr Diamylose | 4285 cal. | 1 gr Lävoglucosan | 4181 cal. |

¹⁾ Helv. 4, 263; 678 (1921); 6, 396 (1923).

2. Nimmt ein gesundes Individuum im nüchternen Zustande Glucose ein, so erfolgt eine Erhöhung des Gaswechsels und zwar ist die Steigerung der Kohlendioxydproduktion bis zu einer gewissen Grenze der Glucose-zufuhr genau proportional (*Johansson*¹), *Gigon*²). *Johansson* erhielt als Mittel von Bestimmungen bei 11 verschiedenen Individuen eine Steigerung von 7,8 gr CO₂ für 50 gr Dextrose. In zwei Selbstversuchen mit einmaliger Dextrosezufuhr erhielt ich eine Zunahme von 5,21 gr CO₂ für 50 gr Zucker. Bei einer anderen Versuchsanordnung (jede Viertelstunde die gleiche Menge Dextrose) erhielt ich bei einer stündlichen Zufuhr von 46 gr Dextrose eine konstante Steigerung von 6,1 CO₂ pro Stunde³).

II.

Aus den Untersuchungen von *Karrer* geht mit Sicherheit hervor, dass der Organismus für die Überführung von Zucker in Glykogen eine Anhydridform als Zwischenstufe bilden muss. Diese Anhydridbildung, gleichgültig, ob es sich um ein Maltose-anhydrid oder ein Glucose-anhydrid handelt, geht mit Energiespeicherung einher. Die Differenz der Verbrennungswärmen der Diamylose und der Glucose beträgt 542 cal., diejenige des Lävoglucosans und der Glucose 438 cal.

Nimmt man andererseits an, dass die Steigerung der Kohlendioxydproduktion nach Glucosezufuhr durch totale Verbrennung eines Teiles des Zuckers bedingt wird, so kommt man zu folgenden Zahlen. Nach Darreichung von 50 gr Traubenzucker steigt die Kohlendioxydproduktion um 7,8 gr. Dieselben entsprechen der Verbrennung von 5,3 gr Zucker oder einem Freiwerden von **19838** cal.

Die endotherme Reaktion Glucose → Diamylose für 50—5,3 gr = 44,7 gr Zucker verlangt **24227** cal., bei der Reaktion Glucose → Lävoglucosan würden $44,7 \times 438 = \mathbf{19579}$ cal. gebunden werden.

Wenn man die Fehlerquellen, die jedem Gaswechselversuche beim Menschen anhaften, berücksichtigt, so muss die Übereinstimmung dieser Zahlen sehr auffallen. Sie scheint mir beinahe einen zwingenden Beweis für die Richtigkeit folgender Anschauung zu bilden.

Ich nehme an, dass der nüchterne Organismus einen kleinen, rund den zehnten Teil des genossenen Traubenzuckers verbrennt, um die nötige Energie für die Anhydridbildung frei zu bekommen. Diese kleine Menge Zucker, die sofort verbrannt wird, ist z. B. für Muskelarbeit nicht verwertbar, sondern dient dazu, den Rest des Zuckers sehr prompt (im Blute selbst) zu einem Anhydrid zu kondensieren.

Für die Glykogenbildung braucht dann später der Organismus keine Energie mehr. Im Gegenteil ist es nach den Zahlen von *Karrer* sehr wahrscheinlich, dass die Bildung von Glykogen aus der letzten

¹) Skand. Arch. Physiol. **21**, 1 (1908).

²) *Pflüger's* Arch. ges. Physiol. **141**, 1 (1911).

³) Skand. Arch. Physiol. **21**, 351 (1909).

Vorstufe desselben eine leicht exotherme Reaktion darstellt. Der Organismus kann infolgedessen die Glykogenbildung, ich möchte sagen in aller Ruhe, spontan vor sich gehen lassen. In der Tat fängt nach Zuckerezufuhr die Glykogenbildung in der Leber erst ca. 4 Stunden nach der Einnahme, d. h. zu einer Zeit an, wo die Gaswechselsteigerung schon abgeklungen ist, und das Maximum der Glykogenproduktion wird oft erst 16 Stunden und mehr post coenam nachgewiesen.

Gerade die Tatsache, dass die Steigerung der Kohlendioxydproduktion mit der Grösse der Dextrosezufuhr proportional ansteigt, spricht sehr zugunsten der vorgetragenen Hypothese.

Ein Parallelvorgang zu diesem Kohlenhydratabbau aus Glucose ist die Milchsäureverarbeitung durch den Organismus. Bekanntlich geht aus den Arbeiten von *Hill* und *Meyerhof*¹⁾ hervor, dass beim Kohlenhydratabbau aus einer Milchsäurevorstufe anoxybiotisch Milchsäure entsteht. Letztere wird oxybiotisch zum Teil verbrannt, zum Teil wieder zu Kohlenhydraten aufgebaut. Der Aufbau geht mit Energiespeicherung einher. Die dazu nötige Energie wird von derjenigen Menge Milchsäure geliefert, die direkt verbrannt wird, wie bei der Glucose nach meiner Auffassung die Anhydridbildung mit Hilfe der durch Glucoseverbrennung gewonnenen Energie vor sich geht.

III.

Wird einem nüchternen Menschen Lävulose verabreicht, so steigt für die gleiche Dosis die Kohlendioxydproduktion stärker an als nach Dextrosezufuhr, nämlich um ca. 13 gr für 50 gr Lävulose. Bei der Zufuhr von 50 gr Lävulose ist also nach der hier vorgebrachten Anschauung die Verbrennung von 8,8 gr Lävulose nötig, um den Rest zu einem Polysaccharid aufzubauen. Es ist auch chemisch sehr wahrscheinlich, dass die Umwandlung des Ketozuckers in ein Maltoseanhydrid mit einem grösseren Energieaufwand einhergeht als diejenige der Glucose. Die Lävulose kommt im Gegensatz zu Glucose und Maltose im normalen Organismus sehr wahrscheinlich als solche gar nicht vor.

Basel, Medizinische Universitäts-Poliklinik.

¹⁾ Ergebnisse Physiol. (*Asher, Spiro*) **22**, 299; 328 (1923).

Über eine Reaktion zwischen Diazo-desoxybenzoïn (Phenyl-benzoyl-diazomethan) und Schwefelkohlenstoff¹⁾

von Jules Meyer.

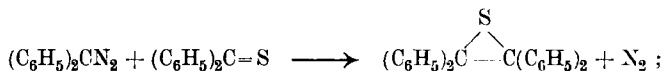
(25. XI. 24.)

Aliphatische Diazokörper reagieren im allgemeinen mit Thiocarbonylverbindungen²⁾ wie Thiophosgen, Thiobenzophenon und Schwefelkohlenstoff, unter Bildung eines Anlagerungsproduktes bei gleichzeitiger Stickstoffabspaltung.

So gibt Diphenyl-diazomethan mit Thiophosgen Diphenyl-dichlor-äthylensulfid nach folgender Gleichung:

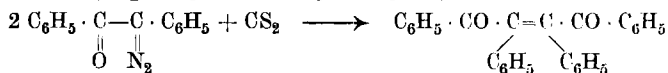


und mit Thiobenzophenon Tetraphenyl-äthylensulfid



mit Schwefelkohlenstoff dagegen konnte kein schwefelhaltiges Reaktionsprodukt isoliert werden, sondern es entsteht sehr leicht Tetraphenyl-äthylen neben Ketazin.

Um dieses abweichende Verhalten weiter zu verfolgen, wurde Phenyl-benzoyl-diazomethan (Diazo-desoxybenzoïn) mit Schwefelkohlenstoff zur Reaktion gebracht. Dabei entsteht nun nicht das entsprechende Äthylenderivat (Diphenyl-dibenzoyl-äthylen)



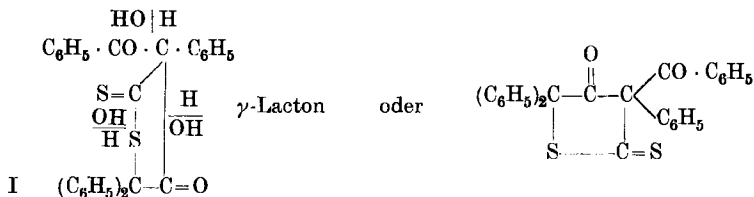
sondern ein Körper, der zusammengesetzt ist aus zwei Molekeln Diazo-rest und einer Molekel Schwefelkohlenstoff. Dieses schwefelhaltige Produkt entsteht mit ca. 90% Ausbeute; man kann es also als das einzige Reaktionsprodukt betrachten.

Ein Einblick in die Konstitution des Körpers wurde dadurch gewonnen, dass man ihn mit alkoholischem Kali zersetzte. Dabei erhält man Benzoësäure, Phenyllessigsäure und eine schwefelhaltige Säure, die die Benzilsäurereaktion zeigt und die, ihrem Schmelzpunkt nach, wahrscheinlich Thiobenzilsäure ist. Diesen Spaltstücken ge-

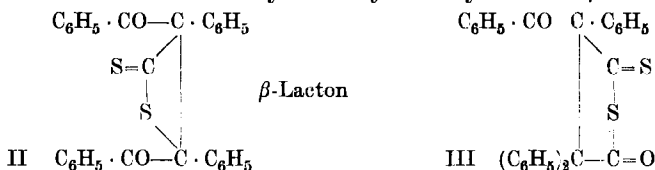
¹⁾ Über aliphatische Diazoverbindungen, 26. Mitteilung; 25. Mitt. siehe Helv. 5, 87 (1922). — Diese Untersuchung wurde auf Anregung von Hrn. Prof. *Staudinger* ausgeführt. Ich möchte nicht unterlassen, an dieser Stelle Hrn. Prof. *Staudinger* für die reiche Förderung, die er mir bei der Ausführung dieser kleinen Arbeit zuteil werden liess, meinen besten Dank auszusprechen. J. M.

²⁾ Siehe Diss. *J. Siegwart*, Zürich 1917, ferner Helv. 3, 837 (1920).

mäss sollte folgendes γ -Lacton I vorliegen, das als β -Ketosäurederivat leicht mit Alkalien zerfallen muss.



Seine Bildung ist so zu erklären. Primär entsteht aus Schwefelkohlenstoff und 2 Mol. Phenyl-benzoyl-methylen das β -Lacton II



Wenn wir die gleiche Annahme über den Reaktionsverlauf bei dem Diphenyl-diazomethan machen, so kann dort am primären Produkt keine weitere Umlagerung stattfinden und es tritt, wohl infolge der Unbeständigkeit des β -Lactonringes, Abspaltung von Schwefelkohlenstoff und Bildung von Tetraphenyl-äthylen ein. Beim obigen β -Lacton II dagegen kann sich die Spannung in anderer Weise ausgleichen, nämlich durch Umlagerung, indem sich das β -Lacton in ein γ -Lacton umwandelt, wobei eine Phenyl-benzoyl-methylengruppe die Benzilsäure-umlagerung erfährt, und zwar entsteht dabei das γ -Lacton I und nicht etwa das Produkt III; denn letzterer Körper müsste bei der Aufspaltung Benzoesäure und Triphenyl-bernsteinsäure geben.

Experimentelles.

Darstellung des γ -Thiolactons der α, γ, γ -Triphenyl- α -benzoyl- β -keto-butan-dithiocarbonsäure (I).

30 gr Phenyl-benzoyl-diazomethan vom Smp. ca. 78° werden in 160 cm³ Schwefelkohlenstoff gelöst und diese Lösung während 2 Tagen am Rückflusskühler auf dem Wasserbad gekocht. Beim Erkalten tritt reichliche Krystallausscheidung ein. Die Krystallmasse wird von geringen klebrigen Beimengungen durch Waschen mit Äther befreit. Ausbeute an Thiolacton 27 gr = 90%.

Analysenreine Substanz wird durch zweimaliges Umkrystallisieren aus Schwefelkohlenstoff erhalten. Smp. 153°–154°

0,2569 gr Subst. gaben 0,7004 gr CO₂ und 0,10025 gr H₂O

0,2888 gr Subst. gaben 0,7860 gr CO₂ und 0,1111 gr H₂O

0,2918 gr Subst. gaben 0,3020 gr BaSO₄¹⁾

0,3401 gr Subst., 20,89 gr Chloroform, Siedepunktserhöhung 0,127°.

C₂₉H₂₀O₂S₂ Ber. C 74,96 H 4,34 S 13,81% Mol.-Gew. 464,3

Gef. „ 74,35; 74,22 „ 4,36; 4,31 „ 14,21% „ 461,4

1) Der Schwefel spaltet sich schwer ab.

Der schwefelhaltige Körper ist in Alkohol und Äther ziemlich schwer löslich, leicht löslich in Benzol, Eisessig, Schwefelkohlenstoff und Chloroform. In Wasser ist er ganz unlöslich.

Versuche mit dem γ -Thiolacton. Das Thiolacton ist merkwürdig beständig. Es reagiert weder mit kalter noch mit warmer konz. Salzsäure.

Eine Probe des Körpers in Eisessig gelöst und mit verdünnter Kupfersulfatlösung versetzt und erhitzt gibt keine Reaktion.

Wird eine Probe des Produktes mit Anilin erhitzt so bleibt es unverändert.

Aufspaltung des Thiolactons mit alkoholischer Kalilauge.

12 gr des γ -Thiolactons werden in einer Lösung von 16 gr KOH in 50 cm³ Alkohol und einigen cm³ Wasser während 7 St. auf dem Wasserbad am Rückflusskühler gekocht. Beim Abkühlen entsteht ein rotbrauner Brei schuppenförmiger Krystalle.

Nach dem Abdunsten des Alkohols wird mit Wasser versetzt. Es fällt ein gelbbraunes Harz aus. Beim Ansäuern entwickelt sich Schwefelwasserstoff. Man kocht und neutralisiert hernach mit Soda-lösung. Die schwach alkalisch reagierende Flüssigkeit wird nun von dem entstandenen Harze abfiltriert.

Als Neutralteil konnten aus der alkalischen Lösung mit Äther nur geringe Mengen Harz isoliert werden.

Die wässrige Lösung wird wieder angesäuert und mit Äther ausgezogen. Die so isolierten Säuren werden im Vakuum getrocknet und hierauf dreimal mit Petroläther ausgekocht.

Aus der Petrolätherlösung wurde durch fraktionierte Krystallisation zunächst Benzoësäure isoliert. Smp. 120⁰—122⁰, Mischprobe 120⁰—122⁰.

Aus der Mutterlauge wurde noch Phenylelessigsäure gewonnen mit dem Smp. 70⁰—74⁰. Mischprobe 70⁰—74⁰.

Sämtliche Fraktionen geben die Benzilsäurereaktion, am stärksten der in Petroläther unlösliche Teil.

Der in Petroläther unlösliche Teil wird mit Wasser ausgekocht, aus dem sich beim Erkalten noch Krystallnadeln von Benzoësäure abscheiden. Den Rückstand löst man in Alkohol, kocht mit etwas Tierkohle, filtriert und lässt die Lösung etwas eindunsten. Es krystallisieren weisse Blättchen aus vom Smp. 135⁰—145⁰. Diese Blättchen werden zuerst aus Alkohol und darauf aus Eisessig umkrystallisiert. Smp. 141⁰—146⁰¹). Die Mischprobe mit Benzilsäure und mit Diphenylelessigsäure gibt 20⁰—30⁰ Depression.

Die neue Säure ist schwefelhaltig und gibt mit konz. Schwefelsäure die scharlachrote Benzilsäurereaktion. Im Smp. und in den

¹) unkorrigiert.

Löslichkeitsverhältnissen entspricht die Säure völlig der Thiobenzilsäure von *Bistrzycki*¹⁾.

Bei einer Aufspaltung des γ -Thiolactons mit wässriger Kalilauge wurde ausser den obigen Produkten noch etwas Diphenylessigsäure isoliert. Smp. und Mischprobe ergeben 143°—146°. Diese Diphenylessigsäure muss durch einen sekundären Vorgang aus der Thiobenzilsäure (im Status nascens) entstanden sein.

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

Hochpolymere Verbindungen.

3. Mitteilung.

Über die Konstitution der Poly-oxymethylene

von **H. Staudinger** und **M. Lüthy**.

(11. XII. 24.)

Die Untersuchungen der Poly-oxymethylene wurden vor einigen Jahren aufgenommen²⁾ im Anschluss an eine Reihe anderer Arbeiten über die Konstitution hochmolekularer, speziell hochpolymerer Verbindungen³⁾. Die Poly-oxymethylene schienen deshalb besonders interessant, weil aus ihrer Untersuchung eventl. neue Gesichtspunkte über die Konstitution von andern wichtigen hochpolymeren Stoffen, z. B. der Cellulose resultieren konnten. In beiden Fällen haben wir Polymerisationsprodukte, die völlig unlöslich sind, so dass ihr Molekulargewicht nicht bestimmt werden kann⁴⁾, die aber doch auf Grund ihrer physikalischen und chemischen Eigenschaften als hochpolymer anzusehen sind, und es schien leichter, auf chemischem Weg in die Konstitution der Poly-oxymethylene einzudringen, als in die sicher viel kompliziertere Molekel der Cellulose.

¹⁾ *Bistrzycki* und *Becker*, B. **47**, 3149 (1914). Erweichungspunkt 142°, Smp. 147—149°.

²⁾ Vgl. die Diss. von *J. Meyer*, „Versuche zur Herstellung von Formylchlorid“, Zürich 1919, S. 12, wo die Einwirkung von Brom auf Poly-oxymethylen studiert wurde; vgl. weiter die Diss. von *M. Lüthy*, „Über die Konstitution der polymeren Formaldehyde“, Zürich 1923.

³⁾ Hierher gehören einige Arbeiten über die Konstitution des Kautschuks, vgl. *Staudinger* und *Fritsch*, Helv. **5**, 785 (1922), die in einer gesonderten Reihe weitergeführt werden. Die 1. Mitteilung über dieses Gebiet ist die allgemeine Arbeit über die Polymerisation, B. **53**, 1073 (1920); die 2. Mitteilung: Helv. **7**, 23 (1924), von *H. Staudinger* und *A. Rheiner* über das Di- und Poly-cyclopentadien.

⁴⁾ Vgl. dazu die Molekulargewichtsbestimmungen von Cellulose in Kupferoxydammoniaklösung von *K. Hess*, A. **435**, 1 (1923).

Die schon lange bekannten und vielfach bearbeiteten Polymerisationsprodukte des Formaldehyds sind zum Teil unter dem Namen Paraformaldehyd, zum Teil als Poly-oxymethylene beschrieben. Als Paraformaldehyd wird in der Regel das relativ leichtlösliche, noch wasserhaltige Polymerisationsprodukt bezeichnet, das man durch Eindampfen von wässrigen Formaldehydlösungen erhält, während als Poly-oxymethylene die wasserarmen oder wasserfreien Polymeren bezeichnet werden, die z. B. durch Fällen von Formaldehydlösungen mit konz. Schwefelsäure zu erhalten sind. Sie sind zum Unterschied von dem Paraformaldehyd mikrokristallin und in Wasser meist weniger löslich als dieser. Es wird später gezeigt, dass der Unterschied zwischen beiden Produkten derart ist, dass die Nomenklatur nicht geeignet erscheint, ihn zu charakterisieren; es ist günstiger, die wasserfreien hochmolekularen Polymerisationsprodukte des Formaldehyds als Poly-oxymethylene zu bezeichnen und die wasserhaltigen als Poly-oxymethylen-hydrate.

Über die Konstitution aller dieser Produkte ist recht wenig Sicheres bekannt, schon deshalb, weil eine Molekelgröße in diesen Verbindungen nicht zu bestimmen ist; beim Lösen der Produkte in Wasser oder beim Verdampfen tritt Entpolymerisation ein.

In Analogie zu dem Trithioformaldehyd und Paraldehyd betrachtete man anfänglich den Paraformaldehyd als trimolekulare Modifikation des normalen Formaldehyds und bezeichnete ihn als Tri-oxymethylen¹⁾. Als es dann *Pratesi*²⁾ gelang, das eigentliche Tri-oxymethylen vom Smp. 63—64° herzustellen, war diese Auffassung nicht haltbar; aber sie wurde nicht sofort von allen Autoren verlassen, weil es einer Reihe von Forschern³⁾ nicht glückte, das Tri-oxymethylen nach den *Pratesi*-schen Angaben zu erhalten.

Verwickelt wurde die Frage nach der Konstitution der Poly-oxymethylene weiter durch die Arbeiten von *Auerbach* und *Barschall*⁴⁾. Diese Forscher beschreiben nicht nur eine Methode der Darstellung des Tri-oxymethylens von *Pratesi*, so dass dessen Existenz sicher erwiesen ist, und für die Poly-oxymethylene deshalb diese Formel nicht mehr in Betracht kommen kann, sondern es werden weiter auch vier Poly-oxymethylenmodifikationen (die α -, β -, γ - und δ -Form) gewonnen, die sich in bezug auf Löslichkeit und chemische Eigenschaften recht weitgehend unterscheiden. Über die Konstitution dieser Verbindungen, die in einem späteren Teil der Arbeit besprochen wird, finden sich bei *Auerbach* und *Barschall* keine Angaben.

¹⁾ Vgl. *A. W. Hofmann*, B. **2**, 152 (1869).

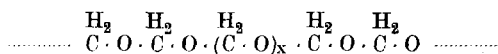
²⁾ Vgl. *Pratesi*, G. **14**, 139 (1884).

³⁾ Vgl. *Kraut*, *Grossmann* und *Eschweiler*, A. **258**, 95 (1890).

⁴⁾ Vgl. *Auerbach* und *Barschall*, Arb. kais. Gesundh. **22**, 607 (1905); **27**, 183 (1907), und **47**, 116 (1914).

Dagegen beschäftigt sich die eine oder andere der Veröffentlichungen mit der Konstitution der Poly-oxymethylen-hydrate; so meinte *Lösekann*¹⁾, der Paraformaldehyd stelle ein Hexa-oxymethylen-hydrat dar, und *Delépine*²⁾ fasst den Paraformaldehyd als ein Gemisch wasserhaltiger Polymeren von der Formel $(\text{CH}_2\text{O})_x \cdot \text{H}_2\text{O}$ auf, das sich durch successive Dehydratation des Methylenglykols bildet. *Grassi* und *Maselli*³⁾ stellten einen Paraformaldehyd von der Zusammensetzung des Tri-oxymethylen-hydrates her, der aber sicher kein einheitliches Produkt ist.

Über die Konstitution der Poly-oxymethylene wurde in einer früheren Arbeit von dem einen von uns⁴⁾ die Vermutung geäußert, dass sehr viele Molekeln gleichartig, gewissermassen in einer langen Kette verbunden seien, eine Annahme, die auch für die Konstitution anderer hochpolymerer Stoffe gemacht und bewiesen wurde⁵⁾:



Ist diese Anschauung zutreffend, so sollte es gelingen, durch Einwirkung von Reagentien Spaltstücke zu erhalten, die eine grössere Zahl von Formaldehydmolekeln besitzen. Andeutungen in dieser Richtung geben schon die Arbeiten von *Litterscheid* und *Thimme*⁶⁾, in denen Poly-oxymethylen-dichloride mit 2, 3 und 4 Formaldehydmolekeln beschrieben werden. Diese Produkte sind allerdings aus konz. Formaldehydlösungen erhalten worden, aber sie zeigen, dass formaldehydreichere Produkte beständig sind.

In der Tat gelingt es leicht, solche formaldehydreichere Reaktionsprodukte aus den Poly-oxymethylenen zu erhalten, wodurch die obige Ansicht über den Aufbau dieser Körper gestützt wird.

Einwirkung von Essigsäure-anhydrid auf Poly-oxymethylene.

Nach *Descudé*⁷⁾ wirkt Essigsäure-anhydrid auf Poly-oxymethylene in der Wärme bei Gegenwart von wasserfreiem Zinkchlorid ein. Als Reaktionsprodukte wurden Methylene-diacetat und Di-oxymethylene-diacetat neben unverändertem Essigsäure-anhydrid erhalten, auch wenn die Komponenten in molaren Mengen zur Reaktion gebracht wurden. Diese

¹⁾ Vgl. Ch. Z. 1890, 1408.

²⁾ Bl. [3] 17, 854 (1897). In der Arbeit wird besonders auf den Unterschied zwischen dem wasserhaltigen Paraformaldehyd und dem wasserfreien Poly-oxymethylen, von *Delépine* Tri-oxymethylen genannt, aufmerksam gemacht.

³⁾ Vgl. *Grassi* und *Maselli*, G. 28, II, 1477 (1898).

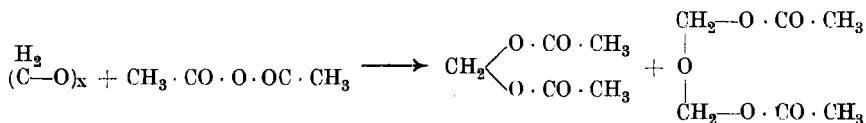
⁴⁾ B. 53, 1073 (1920), vgl. ferner *Jules Meyer*, Diss. I. c.

⁵⁾ Vgl. *Staudinger* und *Fritsch*, Helv. 5, 785 (1922).

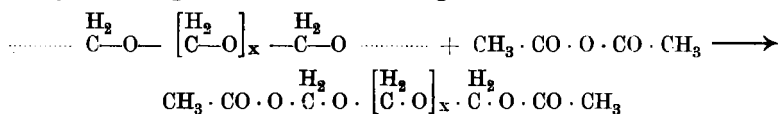
⁶⁾ Vgl. *Litterscheid* und *Thimme*, A. 334, 1—67 (1904).

⁷⁾ Vgl. Ann. chim. [7] 29, 502 u. f. (1903).

Versuche konnten bestätigt werden, nur geht die Reaktion auch schon ohne Anwendung von Zinkchlorid vor sich, allerdings langsamer.



Um nun in die Konstitution der polymeren Formaldehyde einzudringen, wurde Essigsäure-anhydrid mit denselben derart zur Reaktion gebracht, dass 1 Mol. Anhydrid auf 1, 2, 3, 4, 5, 6, 10, 20 und schliesslich 100 Mol. monomeren Formaldehyd kamen, in der Absicht, mit der unzureichenden Menge Essigsäure-anhydrid formaldehydreichere Diacetate zu erhalten. Gewissermassen sollte die lange Kette der Polyoxymethylene in grössere Stücke zerlegt werden.



Zu diesen Versuchen wurde der käufliche Paraformaldehyd nach dem Trocknen verwandt und weiter α , β , γ , δ -Poly-oxymethylen. Die Resultate mit den verschiedenen Formaldehydmodifikationen sind im wesentlichen die gleichen, der Unterschied besteht lediglich darin, dass γ - und vor allem δ -Poly-oxymethylen viel langsamer reagieren als α - und β -; besonders reaktionsfähig ist dagegen der fein gepulverte und gut getrocknete käufliche Paraformaldehyd.

Die günstigsten Resultate zur Beurteilung der vorstehenden Frage werden erhalten, wenn man 1 Mol. Essigsäure-anhydrid auf ca. 5 Mol. Formaldehyd zur Einwirkung bringt. Alsdann entsteht ein Gemisch von Poly-oxymethylen-diacetaten, aus denen einheitliche Acetate mit 1, 2, 3, 4, 5, 7, 8, 9, 11, 12, ca. 15¹⁾ und 17 Mol. Formaldehyd isoliert werden konnten²⁾. Die entstandenen Reaktionsprodukte sind zum Teil bei gewöhnlicher Temperatur flüssig, und zwar die, welche 1—7 Mol. Formaldehyd enthalten; diese Produkte lassen sich durch fraktionierte Destillation im absoluten Vakuum weiter zerlegen. Die mehr als 6 Mol. Formaldehyd enthaltenden Körper sind fest und können durch Behandeln mit Lösungsmitteln in zwei verschiedene Gruppen getrennt werden: in ätherlösliche Produkte, die 8—12 Mol. Formaldehyd enthalten, und in ätherunlösliche, die formaldehydreicher sind. Schliesslich werden als Rückstand ganz unlösliche Produkte erhalten, die auf 1 Mol. Essigsäure-anhydrid mindestens 20 Mol. Formaldehyd enthalten; diese bilden wahrscheinlich ein Gemisch, das aber bisher nicht zu zerlegen war. Die folgende Tabelle gibt Aufschluss über die erhaltenen Produkte und ihre physikalischen Eigenschaften.

¹⁾ Vgl. Diss. M. Lüthy.

²⁾ Bis jetzt waren erst das Mono-, Di- und Tri-oxymethylen-diacetat bekannt. Die ersten beiden Acetate sind von Desculé erhalten worden.

Tabelle.

| Bruttoformel | Formaldehyd-gehalt | Siedepunkt | Schmelzpunkt | Löslichkeit |
|----------------------|--------------------|------------------------|----------------------------|----------------------------|
| $C_5H_8O_4$ | 1 | 164—165° | — | mit Äther mischbar |
| $C_6H_{10}O_5$ | 2 | 200—202° | — | „ |
| $C_7H_{12}O_6$ | 3 | 113—115° bei 2 mm | — | „ |
| $C_8H_{14}O_7$ | 4 | 132—134° bei 2 mm | — | „ |
| $C_9H_{16}O_8$ | 5 | 160—165° bei 0,4 mm | in Kältemischg. fest | „ |
| $C_{11}H_{20}O_{10}$ | 7 | 180—190° bei 0,3 mm | ca. 15° | in Äther s. leicht löslich |
| $C_{12}H_{22}O_{11}$ | 8 | Zersetzung | 27,5—28,5° | in Äther s. leicht löslich |
| $C_{13}H_{24}O_{12}$ | 9 | „ | a) 46—48° b) 50—51° | in Äther leicht löslich |
| $C_{15}H_{28}O_{14}$ | 11 | „ | 64—65° | |
| $C_{16}H_{30}O_{15}$ | 12 | „ | 66—67° | in Äther schwer löslich |
| $C_{21}H_{40}O_{20}$ | 17 | „ | a) 103—107° b) 105—107° | in Essigester löslich |
| $C_{24}H_{46}O_{23}$ | 20 | „ | über 120° | |
| $(CH_2O)_x$ | x | „ | über 160° | unlöslich |

Diese Produkte scheinen nicht in gleicher Menge nebeneinander zu entstehen, sondern die Hauptmenge des Reaktionsproduktes sind flüssige formaldehydarme Acetate. Die Acetate mit mittlerem Formaldehydgehalt treten weniger reichlich auf, die formaldehydreichen Produkte scheinen dagegen wieder beständiger zu sein, doch sind darüber wie überhaupt über die Beständigkeit der Poly-oxymethylen-diacetate, noch genauere Untersuchungen auszuführen. Darum gelingt es auch nicht, durch Einwirkung von 1 Mol. Essigsäure-anhydrid auf 10,15 oder 20 Mol. Formaldehyd die formaldehydreichen Acetate von 5—15 Mol. Formaldehyd in grösserer Ausbeute zu erhalten. Auch dort entstehen hauptsächlich flüssige Produkte und unlösliche Acetate; die Menge dieser letzteren ist umso grösser, je weniger Essigsäure-anhydrid verwandt wird.

Man könnte gegen diese Versuche einwenden, dass die beschriebenen Poly-oxymethylen-acetate nicht durch Spaltung der Formaldehydkette aus dem Poly-oxymethylen entstanden seien, sondern durch Einlagern von Formaldehyd in das primär entstandene Methylen-diacetat, resp. Di-oxymethylen-diacetat. Die *Descudé'sche* Angabe, dass Methylen-diacetat mit Poly-oxymethylen nicht mehr reagieren kann, ist nämlich nicht zutreffend. Erhitzt man das Methylen-diacetat, resp. das Di-oxymethylen-diacetat mit α -Poly-oxymethylen, so wird Formaldehyd eingelagert und zwar entsteht, wenn man 1 Mol. mit 4, resp. 3 Mol.

Formaldehyd zur Reaktion bringt, ein gleichartiges Reaktionsprodukt wie aus 5 Mol. Poly-oxymethylen mit 1 Mol. Essigsäure-anhydrid. Die Umsetzung erfolgt allerdings mit Methylen-diacetat langsamer als mit Essigsäure-anhydrid und möglicherweise ist diese Reaktion so zu erklären, dass das Methylen-diacetat in Essigsäure-anhydrid und Formaldehyd primär zerfällt; aber eine sichere Entscheidung, ob eine Aufspaltung der Poly-oxymethylenkette in grössere Stücke oder ein Einlagern von Formaldehyd in primär gebildetes Methylen-diacetat stattgefunden hat, ist hier nicht möglich. Die erste Annahme ist die wahrscheinlichere; bei einem später angeführten Beispiel — einem Poly-oxymethylen-dimethyläther — konnte die Bildung eines Spaltstückes durch Zerlegen der Poly-oxymethylenkette sicher nachgewiesen werden.

Für die zur Diskussion stehende Frage ist auch dieser Entscheid nicht wesentlich.

Da durch die Existenz dieser Poly-oxymethylen-diacetate die Beständigkeit langer Ketten, in denen Formaldehydmolekel gleichartig gebunden sind, gezeigt ist, so ist der Rückschluss erlaubt, dass auch in den Poly-oxymethylenen der Formaldehyd in gleicher Weise in langen Ketten gebunden ist, und dass die Polymeren sehr hochmolekular sind. Letzteres kann man auch aus dem Schmelzpunkt folgern. Die Poly-oxymethylene sind als das Endglied der Reihe dieser Poly-oxymethylen-acetate zu betrachten; da sie erst bei 160° unter Zersetzung schmelzen, muss man hier einen sehr hohen Polymerisationsgrad annehmen, denn der Schmelzpunkt der Acetate mit 20 Mol. Formaldehyd liegt bei 125—130°.

Experimenteller Teil.

Einwirkung von 1 Mol. Essigsäure-anhydrid auf 1 Mol. Formaldehyd des käuflichen Poly-oxymethylens.

In der Kälte wirkt Essigsäure-anhydrid auf käufliches Poly-oxymethylen nur langsam ein. Nach 12-tägigem Schütteln von 45 gr gebeuteltem Poly-oxymethylen (1 Mol.) und 153 gr Essigsäure-anhydrid (1 Mol.) waren noch 40 gr Aldehyd ungelöst, die nach der Analyse essigsäurefrei waren; als Reaktionsprodukt war hauptsächlich Methylen-diacetat entstanden. Auch bei 100° tritt die Reaktion noch langsam ein, rasch (nach 24 Std.) dagegen beim Erhitzen auf 125—130°. Das flüssige Reaktionsprodukt wurde durch Destillation im Vakuum aufgearbeitet und bestand hauptsächlich aus Methylen-diacetat, Sdp. 164—165°, wenig Di-oxymethylen-acetat, Sdp. 200—202° und unverändertem Essigsäure-anhydrid.

Die Reaktion kann, wie alle Acetylierungen, durch Zusatz von etwas konz. Schwefelsäure, ebenso durch Zinkchlorid — nach Angaben von *Descudé* — beschleunigt werden.

Einwirkung von 1 Mol. Essigsäure-anhydrid auf 2 und mehr Mol. Formaldehyd des käuflichen Poly-oxymethylens.

Zu diesem Versuche wurden die Komponenten im Bombenrohr erhitzt. Je mehr Poly-oxymethylen man anwendet, umso länger und höher muss man erhitzen, um vollständige Lösung zu erreichen und umso leichter erstarren die Reaktionsprodukte beim Abkühlen.

Bei der Reaktion von 1 Mol. Essigsäure-anhydrid mit 2 Mol. Formaldehyd in Form von käuflichem Poly-oxymethylen trat nach 36-stündigem Erhitzen auf ca. 130° Lösung ein; beim Aufarbeiten wurde etwas unverändertes Essigsäure-anhydrid, Methylen-diacetat, hauptsächlich Di-oxymethylen-diacetat, weiter Tri-oxymethylen-diacetat und in geringer Menge Tetra-oxymethylen-diacetat erhalten. Beim Schluss der Destillation trat Formaldehydabspaltung ein; ein Zeichen, dass sich hier noch formaldehydreichere Acetate gebildet hatten.

Lässt man 1 Mol. Essigsäure-anhydrid auf 3 Mol. Formaldehyd in Form von Poly-oxymethylen einwirken, so tritt nach 60-stündigem Erhitzen auf 140° Lösung ein, und beim Abkühlen auf Zimmertemperatur scheiden sich geringe Mengen von Poly-oxymethylen-acetaten aus. Wenn man 4, 5 und 6 Mol. Formaldehyd nimmt, so muss man 70—100 Std. auf ca. 150° erwärmen, damit völlige Lösung eintritt, und die Ausscheidung der festen Produkte ist reichlicher. Wenn man noch mehr Formaldehyd (8, 10, 20 und 100 Mol.) auf 1 Mol. Essigsäure-anhydrid anwendet, dann muss auf 170°, also bis zum Schmelzpunkt des Formaldehyds erhitzt werden, um völlige Lösung zu erreichen; es scheiden sich dann sehr reichlich feste Produkte aus und der Anteil der ganz unlöslichen hochmolekularen Poly-oxymethylen-acetate wird immer grösser. Bei 1:10 sind ca. $\frac{2}{3}$ des Reaktionsproduktes völlig unlöslich, also sehr hochmolekular, während bei dem Versuch 1:6 $\frac{1}{3}$ des festen Reaktionsproduktes aus unlöslichen und $\frac{2}{3}$ aus löslichen Verbindungen besteht. Gleichzeitig steigt auch der Schmelzpunkt dieser Reaktionsprodukte und nähert sich immer mehr dem des Paraformaldehyds.

| Verhältnis des Essigsäure-anhydrids zu Poly-oxymethylen | Schmelzpunkt des unlöslichen Anteils |
|---|--------------------------------------|
| 1 : 6 | 126—130° |
| 1 : 10 | 140—144° |
| 1 : 20 | 152—155° |
| 1 : 100 | 151—153° |

Alle diese unlöslichen Reaktionsprodukte enthalten Essigsäure, die nicht etwa adsorbiert ist, da ja beim Schütteln von Poly-oxymethylen mit Essigsäure-anhydrid in der Kälte keine Essigsäure aufgenommen

wird. Sie ist vielmehr chemisch gebunden, durch Lösungsmittel nicht zu entfernen und der Unterschied dieser Produkte vom gewöhnlichen Poly-oxymethylen zeigt sich auch darin, dass beim Erhitzen im Vakuum Tetra-oxymethylen gebildet wird¹).

Einwirkung von 1 Mol. Essigsäure-anhydrid auf 5 Mol. Formaldehyd des käuflichen Poly-oxymethylens.

Die Aufarbeitung der Reaktionsprodukte, deren Darstellung im vorigen Abschnitt beschrieben ist, erfolgt in allen Fällen ungefähr nach derselben Methode. Es sei nur ein Versuch, der mehrmals in grösserem Masstab ausgeführt worden ist und der sich zur Darstellung der verschiedenen Poly-oxymethylen-acetate besonders eignet — das Erhitzen einer Mischung von 1 Mol. Essigsäure-anhydrid mit 5 Mol. Formaldehyd — genauer beschrieben.

In 3 Versuchen wurden 75 gr eines Gemisches von β - und γ -Poly-oxymethylen²) (5 Mol.) mit je 51 gr Essigsäure-anhydrid (1 Mol.) 30 Std. im Bombenrohr auf 160° erhitzt; darnach ist in der Hitze eine klare, farblose Lösung entstanden; beim Abkühlen scheiden sich Poly-oxymethylen-acetate aus. Das Reaktionsprodukt wird mit 1 Liter trockenem Äther zum Sieden erhitzt und die unlöslichen Produkte abfiltriert; diese — 58,5 gr — schmelzen unscharf zwischen 118—127°. Durch kochenden Essigester lassen sich diese unlöslichen Produkte weiter zerlegen, ungelöst bleiben 23,6 gr = 7,4% hochmolekulare Poly-oxymethylen-acetate, die in allen Lösungsmitteln unlöslich sind. Nach dem Auskochen schmelzen diese Produkte über 125° unter Formaldehydabspaltung; dabei bildet sich Tetra-oxymethylen, hauptsächlich beim Erhitzen im Vakuum. Dadurch unterscheiden sie sich von dem gewöhnlichen Poly-oxymethylen, das auch nach dem Befeuchten mit Essigsäure-anhydrid kein Tetra-oxymethylen unter gleichen Bedingungen liefert. Die Produkte sind nach den Untersuchungen unter dem Polarisationsmikroskop mikrokrystallin.

Aus der Essigesterlösung scheidet sich beim Abkühlen in Kältemischung der grösste Teil aus (24,4 gr = 7,6%); das Rohprodukt schmilzt zwischen 97 und 100° und enthält Poly-oxymethylen-acetate mit einem Gehalt von 15—17 Mol. Formaldehyd. Eine Trennung dieser Produkte ist schwierig und wurde bisher noch nicht völlig durchgeführt; die Fraktion dürfte sich aber durch Behandeln mit andern Lösungsmitteln, wie Chloroform, noch weiter zerlegen lassen. Allerdings spalten diese formaldehydrreichen Produkte schon beim Erhitzen in Lösungsmitteln leicht Formaldehyd ab, und es konnte deshalb eine zuverlässige Molekulargewichtsbestimmung nicht ausgeführt werden. In Äther ist

¹) Vgl. folgende Abhandlung.

²) Der geringe Methylalkoholgehalt des γ -Poly-oxymethylens ist natürlich schädlich, er war bei Ausführung dieses Versuches noch nicht bekannt; am besten wird man zur Herstellung reinen Materials von α -Poly-oxymethylen ausgehen.

das Produkt unlöslich, beim Erhitzen — auch im Vakuum — bildet sich kein Tetra-oxymethylen.

Aus der Mutterlauge des Essigesters konnten durch Absaugen 3,7 gr eines Körpers erhalten werden, der unscharf bei 78—79° schmilzt und durch Zusatz von Petroläther aus den eingeengten Mutterlaugen wurden 2,2 gr einer Verbindung vom Smp. 73—74° ausgeschieden, insgesamt 1,9%. Diese Produkte, die voraussichtlich Poly-oxymethylenacetate mit 13—14 Formaldehydmolekeln enthalten, wurden noch nicht rein dargestellt.

Aus der ätherischen Lösung konnten durch längeres Abkühlen auf Zimmertemperatur 4,7 gr eines Körpers vom Smp. 65—67° erhalten werden, hier liegen hauptsächlich Acetate mit 11 und 12 Mol. Formaldehyd vor. Nach dem Abfiltrieren wurden durch Abkühlen in Kältemischung noch 23,7 gr eines Produktes ausgeschieden, das zwischen 42—46° schmilzt und aus dem ein Nono-oxymethylenacetat gewonnen wurde. Gesamtausbeute der ätherlöslichen Acetate 8,9%. Diese Verbindungen sind in Essigester und Chloroform, Benzol, Alkohol leicht löslich, in Petroläther unlöslich, aus Äther ev. unter Zusatz von geringen Mengen Petroläther können sie gut umkrystallisiert werden. Bei zu hohem Erhitzen zersetzen sich alle diese Produkte unter Formaldehydabspaltung, ohne dass sich Tetra-oxymethylen bildet. Die Reindarstellung einheitlicher Produkte ist schwierig, da die Mischproben von Verbindungen mit verschiedenem Formaldehydgehalt keine Schmelzpunktsdepressionen geben; man muss also so lange umkrystallisieren, bis Produkte von konstantem Schmelzpunkt erhalten werden, und bei Nachprüfung der Resultate können eventl. noch geringe Differenzen in den Schmelzpunktsangaben eintreten.

Aus dem ätherischen Filtrat wird der Äther erst durch Abdestillieren, dann durch Absaugen entfernt, und als Rückstand werden in einer Menge von 238 gr = 74,5% die niedermolekularen Formaldehydacetate erhalten, die 1—8 Mol. Formaldehyd enthalten. Zum Trennen dieser Produkte kann man mit Kältemischung auf —80° abkühlen und dann rasch abfiltrieren; so gelingt es, das Octo-methylen-diacetat zu isolieren. Diese Trennungsmethode ist aber unangenehm, da sich der Körper beim schwachen Erwärmen sehr leicht wieder löst.

Günstiger ist es, vorsichtig im absoluten Vakuum abzudestillieren und nur so lange zu erhitzen, bis starke Formaldehydabspaltung einsetzt. Die überdestillierten Anteile bestehen aus Acetaten von 1—5 Mol. Formaldehydgehalt. Aus dem Destillationsrückstand kann durch Aufnehmen in Äther und Zusatz von Petroläther unter Abkühlen das Octo-methylen-diacetat erhalten werden; dies ist in Äther und organischen Lösungsmitteln sehr leicht, in Petroläther schwer löslich. Aus den flüssigen Destillaten gelingt es durch wiederholte fraktionierte Destillation sehr leicht, die Acetate mit einem Gehalt von 1—5 Mol. Formaldehyd zu isolieren; das Hepta-oxymethylenacetat konnte so

nur einmal erhalten werden; in der Regel zerfallen diese formaldehydreicheren Produkte beim Destillieren unter Formaldehydabspaltung.

Die pyrogene Zersetzung aller dieser Formaldehyd-acetate ist noch zu studieren, da es natürlich von Interesse ist, zu erfahren, in welcher Art der Zerfall eintritt.

Es sei erwähnt, dass dieser gleiche Versuch auch wiederholt mit käuflichem Poly-oxymethylen ausgeführt wurde mit dem gleichen Resultat; die meisten Analysensubstanzen wurden damit hergestellt.

Einwirkung von Methylen-diacetat und Di-oxymethylen-diacetat auf Poly-oxymethylen.

Diese Versuche wurden ausgeführt, um zu sehen, ob auch diese Acetate beim Erhitzen mit Formaldehyd in formaldehydreichere Produkte übergehen. Erhitzt man 57 gr Methylen-diacetat (1 Mol.) mit 13 gr gemahlenem käuflichem Poly-oxymethylen (1 Mol.) im Bombenrohr 70 Std. auf 125—130°, so tritt Auflösung des Aldehyds ein. Das Reaktionsprodukt wurde durch Destillation im absoluten Vakuum aufgearbeitet und so ein Gemisch von Methylen-diacetat mit Di-oxymethylen- und Tri-oxymethylen-diacetat erhalten. 24 gr Di-oxymethylen-diacetat (1 Mol.) wurden weiter mit 5,4 gr Poly-oxymethylen (1 Mol.) 70 Std. auf 140—150° erhitzt und die entstandene klare Lösung durch Vakuumdestillation aufgearbeitet; darnach lag ein Gemisch von etwas Methylen-diacetat mit Di-, Tri- und Tetra-oxymethylen-diacetat vor¹⁾.

Um schliesslich zu sehen, ob Essigsäure-anhydrid oder Methylen-diacetat schneller mit Poly-oxymethylen reagiert, wurden einmal 20 gr reines α -Poly-oxymethylen (2 Mol.) mit 34 gr Essigsäure-anhydrid (1 Mol.) 14 Tage auf 100° und 12 Tage auf 120° erhitzt; darnach ist völlige Lösung eingetreten. Als unter den ganz gleichen Bedingungen 10 gr reines α -Poly-oxymethylen (1 Mol.) mit 44 gr Methylen-diacetat (1 Mol.) erhitzt wurde, war bei diesem Versuch noch nicht völlige Lösung eingetreten, sondern 3,6 gr Poly-oxymethylen blieben ungelöst, die allerdings höher, bei 177—178° statt bei 163—165°, schmolzen. Der Unterschied in der Reaktion ist also nicht sehr beträchtlich.

Analysen der Poly-oxymethylen-acetate.

Zur Charakterisierung der Produkte eignet sich nicht die Elementaranalyse, da der Kohlenstoffgehalt der verschiedenen Poly-oxymethylen-acetate nur wenig variiert. Dagegen können diese Verbindungen sehr leicht durch Bestimmung des Formaldehyd- und Essigsäure-anhydridgehaltes charakterisiert werden, denn wie folgende Tabelle zeigt, treten hier grosse Unterschiede ein, die sich leicht und sicher feststellen lassen.

¹⁾ Es wurde auch Methylen-diacetat mit mehr Formaldehyd erhitzt und so ein Gemisch von Poly-oxymethylen-diacetaten erhalten.

| Zusammen- setzung | Formaldehyd- gehalt | C % | H % | CH ₂ O % | (CH ₃ CO) ₂ O % |
|---|------------------------|------|-----|---------------------|---------------------------------------|
| C ₆ H ₁₀ O ₅ | 2 | 44,4 | 6,2 | 37,0 | 63 |
| C ₈ H ₁₄ O ₇ | 4 | 43,6 | 6,4 | 54,1 | 45,9 |
| C ₁₂ H ₂₂ O ₁₁ | 8 | 42,1 | 6,4 | 70,2 | 29,8 |
| C ₁₅ H ₂₆ O ₁₄ | 11 | 41,7 | 6,5 | 76,4 | 23,6 |
| C ₁₆ H ₃₀ O ₁₅ | 12 | 41,6 | 6,5 | 77,9 | 22,1 |
| (CH ₂ O) _x | — | 40,0 | 6,7 | 100 | — |

Dazu werden die Acetate entweder durch Erhitzen mit Wasser oder ev. unter Zusatz von 0.2-n.-Salzsäure zersetzt und der Formaldehydgehalt nach der *Romijn'schen*¹⁾ Methode bestimmt²⁾, die Säuremenge lässt sich natürlich einfach durch Titration feststellen.

Tri-oxymethylen-diacetat, Sdp. 113–115° bei 2 mm³).

0,9910 gr Subst. mit Wasser bei 100° zersetzt, auf 250 cm³ verdünnt.

25 cm³ Lösung verbrauchten 29,9 cm³ Jodlösung (1 cm³ = 0,001536 gr CH₂O).

50 cm³ Lösung verbrauchten 18,4 cm³ Baryt (1 cm³ = 0,005751 gr (CH₃CO)₂O).

C₇H₁₂O₆ Ber. CH₂O 46,88 (CH₃CO)₂O 53,12%
Gef. „ 46,34 „ 53,39%

Tetra-oxymethylen-diacetat, Sdp. 132–134° bei 2 mm.

I. 0,6513 gr Subst. mit Wasser bei 100° zersetzt, auf 250 cm³ verdünnt.

II. 0,9817 gr Subst. mit Wasser bei 100° zersetzt, auf 250 cm³ verdünnt.

I. 25 cm³ Lösung verbrauchten 22,4 cm³ Jodlösung (1 cm³ = 0,001536 gr CH₂O).

II. 20 cm³ Lösung verbrauchten 27,2 cm³ Jodlösung.

I. 50 cm³ Lösung verbrauchten 10,4 cm³ Barytlösung.

II. 100 cm³ Lösung verbrauchten 31,55 cm³ Barytlösung.

C₈H₁₄O₇ Ber. CH₂O 54,06 (CH₃CO)₂O 45,94%
Gef. „ 52,82; 53,19 „ 45,91; 46,20%

Penta-oxymethylen-diacetat, Sdp. 160–165° bei 0,4 mm.

Das Produkt wird beim Abkühlen in der Kältemischung fest.

0,3005 gr Subst. mit 10 cm³ 0.2-n. Salzsäure (1 cm³ = 1,905 cm³ Barytlösung)

15 Std. auf 100° erhitzt und auf 100 cm³ verdünnt.

25 cm³ Lösung verbrauchten 28,3 cm³ Jodlösung (1 cm³ = 0,001576 gr Formaldehyd).

25 cm³ Lösung verbrauchten 10,05 cm³ Barytlösung (für Essigsäure 5,29 cm³).

(1 cm³ = 0,005653 gr Essigsäure-anhydrid)

C₉H₁₆O₈ Ber. CH₂O 59,52 (CH₃CO)₂O 40,48%
Gef. „ 59,36 „ 39,79%

Von einem solchen Produkt wurde auch eine Elementaranalyse ausgeführt:

I. 20,355 mgr Subst. gaben 31,825 mgr CO₂ und 11,630 mgr H₂O.

II. 20,250 mgr Sub. gaben 31,800 mgr CO₂ und 11,295 mgr H₂O.

C₉H₁₆O₈ Ber. C 42,84 H 6,40%
Gef. „ 42,64; 42,83 „ 6,39; 6,24%

¹⁾ Vgl. Z. anal. Ch. **36**, 18 (1897); ferner auch Verein für chemische Industrie in Mainz, Z. anal. Ch. **39**, 60 (1900); *Fresenius* und *Grünhut*, Z. anal. Ch. **44**, 20 (1905); *Male*, C. **1905**, II, 273; *Auerbach*, C. **1905**, II, 1082.

²⁾ Diese *Romijn'sche* Methode liefert sehr genaue, auf 0,1–0,2%, übereinstimmende Werte, wie Herr dipl. Ing.-Chem. *Johner* durch genaue Kontrollanalysen festgestellt hat.

³⁾ *Grassi* und *Maselli*, G. **28**, II, 486; C. **1899**, I, 412 geben den Sdp. von 245–246° an.

Hepta-oxymethylen-diacetat, Sdp. 180–190° bei 0,3 mm.

Smp. ca. 15°, in Äther sehr leicht löslich.

0,2811 gr Subst. mit 10 cm³ 0,2-n. Salzsäure auf 100° erwärmt und auf 200 cm³ verdünnt.

50 cm³ Lösung verbrauchten 29,94 cm³ Jodlösung (1 cm³ = 0,001576 gr CH₂O).

50 cm³ Lösung verbrauchten 8,72 cm³ Barytlösung (für Essigsäure 3,96 cm³).

| | | |
|---|------------------------------|--|
| C ₁₁ H ₂₀ O ₁₀ | Ber. CH ₂ O 67,31 | (CH ₃ CO) ₂ O 32,69% |
| Gef. „ | 67,15 | „ 31,85% |

Octo-oxymethylen-diacetat, Smp. 27,5–28,5°.

In Äther sehr leicht löslich, ebenso in andern organischen Lösungsmitteln ausser Petroläther.

0,3814 gr Subst. mit 25 cm³ 0,2-n. Salzsäure 14 Std. auf 100° erwärmt und auf 200 cm³ verdünnt.

25 cm³ Lösung verbrauchten 21,4 cm³ Jodlösung (1 cm³ = 0,001576 gr CH₂O).

25 cm³ Lösung verbrauchten 8,4 cm³ Barytlösung (für Essigsäure 2,45 cm³).

0,1653 gr Subst. in 26,30 gr Benzol = 0,087°

0,3145 gr Subst. in 26,30 gr Benzol = 0,184°

| | | | |
|---|------------------------------|--|---------------|
| C ₁₂ H ₂₂ O ₁₁ | Ber. CH ₂ O 70,18 | (CH ₃ CO) ₂ O 29,82% | Mol.-Gew. 342 |
| Gef. „ | 70,74 | „ 29,05% | „ 368; 331 |

Nono-oxymethylen-diacetat, Smp. I. 50–51°; II. 46–48°.

In Äther leicht löslich, ebenso in andern organischen Lösungsmitteln ausser Petroläther.

I. 0,2325 gr. Subst. mit 10 cm³ 0,2-n. Salzsäure 4 Std. bei 100° zersetzt, auf 200 cm³ verdünnt.

II. 0,1203 gr Subst. mit der gleichen Menge Salzsäure 24 Std. erhitzt, dann auf 100 cm³ verdünnt.

I. 25 cm³ Lösung verbrauchten 13,32 cm³ Jodlösung (1 cm³ = 0,001576 gr CH₂O).

II. 25 cm³ Lösung verbrauchten 13,83 cm³ Jodlösung.

I. 50 cm³ Lösung verbrauchten 7,6 cm³ Barytlösung (für Essigsäure 2,84 cm³).

II. 25 cm³ Lösung verbrauchten 6,25 cm³ Barytlösung (für Essigsäure 1,49 cm³).

| | | |
|---|------------------------------|--|
| C ₁₃ H ₂₄ O ₁₂ | Ber. CH ₂ O 72,58 | (CH ₃ CO) ₂ O 27,42% |
| Gef. „ | 72,23; 72,46 | „ 27,62; 27,96% |

Undeca-oxymethylen-diacetat, Smp. 64–65°.

In Äther etwas schwerer löslich, in organischen Lösungsmitteln ausser Petroläther leicht löslich.

0,1468 gr Subst. mit 10 cm³ 0,2-n. Salzsäure zersetzt, auf 100 cm³ verdünnt.

20 cm³ Lösung verbrauchten 14,17 cm³ Jodlösung (1 cm³ = 0,001576 gr CH₂O).

20 cm³ Lösung verbrauchten 5,01 cm³ Barytlösung (für Essigsäure 1,2 cm³).

| | | |
|---|------------------------------|--|
| C ₁₅ H ₂₈ O ₁₄ | Ber. CH ₂ O 76,39 | (CH ₃ CO) ₂ O 23,61% |
| Gef. „ | 76,07 | „ 23,10% |

Dodeka-oxymethylen-diacetat, Smp. 66–67°.

In Äther schwerer löslich, in organischen Lösungsmitteln ausser Petroläther leicht löslich.

0,2363 gr Subst. mit 10 cm³ 0,2-n. Salzsäure 4 Std. bei 100° zersetzt, auf 250 cm³ verdünnt.

25 cm³ Lösung verbrauchten 11,6 cm³ Jodlösung (1 cm³ = 0,001576 gr CH₂O).

50 cm³ Lösung verbrauchten 5,73 cm³ Barytlösung (für Essigsäure 1,90 cm³).

| | | |
|---|------------------------------|--|
| C ₁₆ H ₃₀ O ₁₅ | Ber. CH ₂ O 77,92 | (CH ₃ CO) ₂ O 22,08% |
| Gef. „ | 77,37 | „ 22,96% |

Heptadeka-oxymethylen-diacetat, Smp. I. 103–107°; II. 105–107°.

In heissem Essigester löslich, ebenso in Chloroform, unlöslich in Äther und Petrol-äther.

- I. 0,6807 gr Subst. mit 20 cm³ 0,2-n. Salzsäure zersetzt, auf 250 cm³ verdünnt.
- II. 0,4208 gr Subst. mit 10 cm³ 0,2-n. Salzsäure zersetzt, auf 100 cm³ verdünnt.
- I. 20 cm³ Lösung verbrauchten 29,5 cm³ Jodlösung (1 cm³ = 0,001536 gr CH₂O).
- II. 10 cm³ Lösung verbrauchten 23,1 cm³ Jodlösung (1 cm³ = 0,001516 gr Formaldehyd).
- I. 100 cm³ Lösung verbrauchten 22,75 cm³ Barytlösung (für Essigsäure 7,64 cm³).
- II. 10 cm³ Lösung verbrauchten 3,1 cm³ Barytlösung (für Essigsäure 1,21 cm³).

| | | |
|---|------------------------------|--|
| C ₂₁ H ₄₀ O ₂₀ | Ber. CH ₂ O 83,34 | (CH ₃ CO) ₂ O 16,64% |
| | Gef. „ 83,21; 83,22 | „ 16,05; 16,25% |

Eine Molekulargewichtsbestimmung in siedendem Essigester gab den Wert 449. Die Bestimmung war sehr unsicher, da der Siedepunkt der Lösung ununterbrochen schwankte. Das Molekulargewicht aus der Analyse berechnet ist 612.

Poly-oxymethylen-diacetate, Smp. 120°.

Das Rohprodukt ist in organischen Lösungsmitteln unlöslich.

- I. 0,5698 gr Subst mit 20 cm³ 0,2-n. Salzsäure zersetzt,
- II. 0,7675 gr Subst. mit 25 cm³ 0,2-n. Salzsäure zersetzt, auf 250 cm³ verdünnt,
- I. 20 cm³ Lösung verbrauchten 24,8 cm³ Jodlösung (1 cm³ = 0,001536 Formaldehyd).
- II. 20 cm³ Lösung verbrauchten 33,2 cm³ Jodlösung.
- I. 100 cm³ Lösung verbrauchten 20,8 cm³ Barytlösung (für Essigsäure 5,68 cm³).
- II. 100 cm³ Lösung verbrauchten 26,75 cm³ Barytlösung (für Essigsäure 7,85 cm³).

| | | |
|---|------------------------------|--|
| C ₂₁ H ₄₀ O ₂₀ | Ber. CH ₂ O 83,34 | (CH ₃ CO) ₂ O 16,66% |
| C ₂₂ H ₄₂ O ₂₁ | Ber. „ 84,11 | „ 15,89% |
| | Gef. „ 83,55; 83,05 | „ 14,25; 14,63% |

Poly-oxymethylen-diacetate, Smp. 125–128°

Aus dem vorigen Produkt durch Auskochen mit Wasser erhalten, in organischen Lösungsmitteln unlöslich.

- 0,3316 gr Subst. mit 20 cm³ 0,2-n. Salzsäure zersetzt, auf 250 cm³ verdünnt.
- 25 cm³ Lösung verbrauchten 18,55 cm³ Jodlösung (1 cm³ = 0,001536 gr CH₂O)
- 100 cm³ Lösung verbrauchten 17,9 cm³ Barytlösung (für Essigsäure 2,78 cm³)

| | | |
|---|------------------------------|--|
| C ₂₄ H ₄₆ O ₂₃ | Ber. CH ₂ O 85,47 | (CH ₃ CO) ₂ O 14,53% |
| C ₂₆ H ₅₀ O ₂₅ | Ber. „ 86,62 | „ 13,38% |
| | Gef. „ 85,91 | „ 11,99% |

Durch das Auskochen mit Wasser ist also etwas Essigsäure verloren gegangen, wohl infolge Verseifung.

Bei einem ähnlichen Produkt, das nach Analyse 12% Essigsäure-anhydrid enthielt, wurde eine Essigsäurebestimmung auch noch auf anderem Weg gemacht; nämlich in 10 gr Substanz wurde durch Zusatz von Kaliumpermanganat und Phosphorsäure der Formaldehyd in der Hitze oxydiert, dann nach dem Abfiltrieren des Braunsteins die Essigsäure abdestilliert und titriert. So wurden 11,6% Essigsäure-anhydrid gefunden, schliesslich wurde diese Essigsäure nach dem Eindampfen des essigsauren Natriums nach dem Behandeln mit Thionylchlorid als Acetanilid charakterisiert.

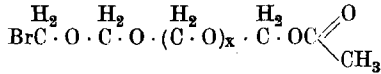
Einwirkung von Säurechloriden auf Poly-oxymethylene.

Die Einwirkung von Säurechloriden auf Poly-oxymethylene ist schon mehrfach untersucht worden; so haben *Henry*¹⁾ und *Descudé*²⁾ gefunden, dass Acetylchlorid sich nur langsam mit käuflichem Poly-oxymethylen umsetzt, Acetylbromid dagegen lebhaft. Durch Zugabe

¹⁾ C. 1900, I, 1122.

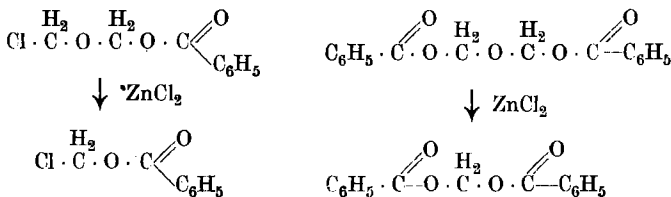
²⁾ Ann. chim. [7] 29, 501 (1903).

von Zinkchlorid kann die Reaktion mit Acetylchlorid wie die mit Essigsäure-anhydrid beschleunigt werden. Als Reaktionsprodukt entsteht hauptsächlich das Chlor-, resp. Brommethyl-acetat, aber nebenher auch Chlormethyläther und Methylene-diacetat¹⁾. Lässt man nun Acetylchlorid oder Acetylbromid auf mehr als 1 Mol. Formaldehyd in käuflichem Poly-oxymethylen einwirken, so sollte sich ein Gemisch von Chlor-, resp. Brompoly-oxymethylen-acetaten bilden:



Es gelingt aber nicht, einheitliche Produkte zu fassen, weil sich diese Verbindungen, ähnlich wie das Chlor-, resp. Brommethyl-acetat, weiter zersetzen in Poly-oxymethylen-diacetate und Poly-oxymethylen-dihaloide, so dass Gemische von Substanzen entstehen, die durch Destillation im Vakuum sich nicht trennen lassen. Sicher liess sich nur z. B. bei der Einwirkung von Acetylbromid auf 5 Formaldehydmolekeln nachweisen, dass flüssige, hochsiedende Derivate entstehen mit einem Gehalt von ca. 5 Mol. Formaldehyd; weiter entstehen auch feste, schwerlösliche Reaktionsprodukte, die Brom und Essigsäure enthalten, und die ev. hochmolekulare Poly-oxymethylen-brom-acetate resp. Gemische von Zersetzungsprodukten darstellen. Auch hier, wie bei den Versuchen mit Essigsäure-anhydrid, lässt sich zeigen, dass das Brommethyl-acetat beim Erhitzen in formaldehydreichere Produkte übergeht, so dass man auch von einer Einlagerung von Formaldehydmolekeln sprechen könnte.

Interessant sind die Versuche mit Benzoylchlorid. *Descudé* studierte die Umsetzung bei Gegenwart von Zinkchlorid und beobachtete als Reaktionsprodukte Chlormethyl-benzoat und Di-oxymethylen-benzoat. Es zeigte sich nun, dass auch ohne Zinkchlorid eine Umsetzung vor sich geht, sehr langsam, nach ca. 1-wöchentlichem Schütteln in der Kälte; dabei bildet sich neben Chlormethyläther Di-oxymethylen-dibenzoat. In der Hitze bei 140° tritt rasche Umsetzung ein, es entstehen — auch wenn nur 1 Mol. Formaldehyd auf 1 Mol. Benzoylchlorid zur Reaktion gebracht wird — ausschliesslich Produkte, die 2 Mol. Formaldehyd enthalten, das Di-oxymethylen-chlorbenzoat und das Di-oxymethylen dibenzoat.



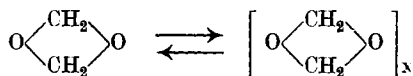
Lässt man Benzoylchlorid auf Poly-oxymethylen im Überschuss einwirken, so entstehen die gleichen Produkte; formaldehydreichere Ver-

¹⁾ Über deren Bildung vgl.: *Ann. chim.* [7] **29**, 502 (1903).

bindungen konnten nicht isoliert werden, wohl deshalb, weil beim Aufarbeiten, bei der Destillation im absoluten Vakuum, Zersetzung eintrat.

Der Unterschied zwischen den eben beschriebenen Versuchen und den von *Descudé* mit Zinkchlorid erhaltenen Resultaten erklärt sich sehr einfach dadurch, dass die obigen Di-oxymethylenderivate beim Erwärmen mit Zinkchlorid unter Abspaltung von Formaldehyd in die *Descudé*'schen Produkte mit 1 Mol. Formaldehyd übergeben.

Es war anfangs sehr überraschend, dass bei Einwirkung von Benzoylchlorid auf Paraformaldehyd immer Produkte mit 2 Formaldehydmolekeln erhalten werden. Dies schien die Auffassung von *Hantzsch* und *Oechslin* zu bestätigen¹⁾, dass den Poly-oxymethylenen ein dimerer Formaldehyd, der sich weiter assoziiert, zu Grunde liege, wie z. B. folgende Formel wiedergeben könnte.



Das hochmolekulare Produkt würde sich von einem relativ einfachen Baustein ableiten, so wie es heute bei der Cellulose²⁾ und Stärke³⁾ vielfach angenommen wird und wie es auch früher *Harries* für den Kautschuk annahm.

Diese Auffassung ist aber nicht richtig, denn z. B. bei Einwirkung von Acetylchlorid oder Acetylbromid entstehen ja andere Produkte, ebenso bei der Umsetzung von Essigsäure-anhydrid; weiter bildet sich aus o-Chlorbenzoylchlorid mit Paraformaldehyd nur das Methylendi-chlorbenzoat, während ein Poly-oxymethylenderivat hier nicht aufgefunden wurde. Bei den Benzoaten scheinen die Dioxyderivate besonders stabil zu sein. Zur Beurteilung dieser eigentümlichen Reaktion muss die Einwirkung von Säurechloriden, hauptsächlich von aromatischen Säurehaloiden auf Poly-oxymethylene noch genauer studiert werden. Wichtig ist hier die Beobachtung, dass das Chlor-methyl-benzoat beim Erhitzen mit Poly-oxymethylen nicht in das formaldehydreichere Produkt übergeht, so dass das Di-oxymethylen-chlor-benzoat bei der Spaltung der Formaldehydkette in Poly-oxymethylen entstanden sein muss⁴⁾.

Ganz besonders eigentümlich ist es, dass beim Einleiten von Formaldehydgas in unverdünntes Acetylchlorid und Benzoylchlorid bei Zimmertemperatur keine Reaktionsprodukte erhalten werden, sondern dass sich der Aldehyd zu Poly-oxymethylen polymerisiert.

¹⁾ B. 40, 4341 (1907).

²⁾ K. Hess, W. Weltzien und E. Messner, A. 435, 1 (1924).

³⁾ Vgl. die Arbeiten von Karrer, Helv. 4, 263 (1921).

⁴⁾ In dem Poly-oxymethylen stehen ev. je 2 Mol. Formaldehyd räumlich näher, und deshalb ist die Bildung obiger Produkte begünstigt. Wie in einem spätem Kapitel ausgeführt wird, müssen ja diese Poly-oxymethylene im innern Bau gewisse Unterschiede aufweisen.

Experimenteller Teil.

Einwirkung von Acetylchlorid auf Poly-oxymethylen¹⁾.

Poly-oxymethylen löst sich auch im siedenden Acetylchlorid nur langsam, erst nach 3 Tagen, rascher bei Zusatz von Zinkchlorid; die Reaktionsprodukte sind in beiden Fällen dieselben. In der Kälte erfolgt die Umsetzung sehr träg, so dass sich nach 10-tägigem Schütteln nur ein geringer Teil umgesetzt hat, wobei sich Chlormethyl-äther und Chlormethyl-acetat bildeten. Di-oxymethylenderivate, wie beim Benzoylchlorid, treten hier sicher nur untergeordnet auf.

Einwirkung von Acetylbromid auf Poly-oxymethylen.

Acetylbromid setzt sich lebhaft unter Erwärmen mit Poly-oxymethylen um. Bei Anwendung von molekularen Mengen tritt auch ohne Zusatz von Zinkchlorid nach vierstündigem Erwärmen auf dem Wasserbad völlige Umsetzung ein. Das Hauptprodukt ist Brommethylacetat; auch hier entstehen also nicht Produkte mit 2 Mol. Formaldehyd.

Formaldehydreichere Produkte werden erhalten, wenn man Acetylbromid auf einen Überschuss von Poly-oxymethylen einwirken lässt. Z. B. wurden 60 gr Poly-oxymethylen (4 Mol.) und 62 gr Acetylbromid (1 Mol.) 3 Std. auf 150° erwärmt, wobei völlige Lösung eintrat. Beim Abkühlen fielen geringe Mengen Poly-oxymethylenderivate in fester Form aus, die flüssigen Anteile wurden nach Zusatz von Äther abfiltriert und so 83 gr erhalten, die im Vakuum fraktioniert wurden; dabei trat bei höherer Temperatur starke Formaldehydabspaltung ein. Durch Analyse konnte nachgewiesen werden, dass mit steigendem Siedepunkt die Produkte immer formaldehydreicher werden; so enthält ein flüssiges Produkt, das im absoluten Vakuum bei 110—160° siedete, ein Gemisch von Substanzen, die aus Derivaten mit ca. 5 Mol. Formaldehyd bestehen. Die festen, unlöslichen Produkte sind wieder sehr formaldehydreich, aber auch hier ist ihre Konstitution nicht aufzuklären, da Gemische vorliegen.

Es sei hier erwähnt, dass durch Einwirkung von Brommethyl-acetat auf Poly-oxymethylen in der Hitze ebenfalls ein Gemisch von formaldehydreicherer Produkten erhalten wird. Auch dieser Versuch sei nicht näher angeführt, da sich durch Destillation das Gemisch nicht trennen lässt.

Einwirkung von Benzoylchlorid auf Poly-oxymethylen.

a) Bei Gegenwart von Zinkchlorid: 15 gr Poly-oxymethylen (1 Mol.) und 70 gr Benzoylchlorid (1/2 Mol.) reagieren bei Zusatz von 0,3 gr Zinkchlorid unter starker Erwärmung, so dass innerhalb 2 Minuten Lösung eintritt. Nach Abfiltrieren des Zinkchlorids wurde im absoluten

¹⁾ Bei allen Versuchen wurde das im Vakuum getrocknete, käufliche Poly-oxymethylen benützt.

Vakuum destilliert und neben etwas unverändertem Benzoylchlorid als Reaktionsprodukte Chlormethyläther, weiter Chlormethylbenzoat vom Sdp. 112—114° bei 13 mm und endlich Methylen-dibenzoat, Smp. 99° aus Alkohol, das im Kolben als Rückstand blieb, erhalten.

b) Ohne Zinkchlorid: Lässt man die Komponenten ohne Zinkchlorid reagieren, so erfolgt nur sehr langsam Umsetzung und erst nach zweitägigem Erhitzen auf dem Wasserbad tritt völlige Lösung ein; auch hier wird durch Destillation im absoluten Vakuum aufgearbeitet mit folgendem Resultat:

- I. Chlormethyläther, ca. 10 gr, kondensiert in einer Vorlage, die auf -80° gekühlt ist.
- II. Benzoylchlorid, 24,5 gr, Sdp. 40—72°, Hauptmenge 68—69°.
- III. Di-oxymethylen-chlor-benzoat, 16,2 gr, Sdp. 72—115°, Hauptmenge 104—110°.
- IV. Di-oxymethylen-dibenzoat, 28,7 gr, Sdp. 180—200°.
- V. Verlust 5,6 gr.

Di-oxymethylen-chlor-benzoat: Fraktion III wird beim Abkühlen fest, das Produkt wird aus tiefsiedendem Petroläther umkrystallisiert und so der obige Körper in farblosen Krystallen vom Smp. 32° erhalten; in organischen Lösungsmitteln ist das Produkt leicht löslich.

- I. 0,4125 gr Subst. gaben 0,8191 gr CO₂ und 0,1732 gr H₂O.
 - II. 0,3000 gr Subst. verbrauchten 14,75 cm³ Silbernitratlösung.
 - III. 0,3042 gr Subst. verbrauchten 14,9 cm³ Silbernitratlösung.
- | | | | |
|---|--------------|--------|-----------------|
| C ₉ H ₉ O ₃ Cl | Ber. C 53,86 | H 4,52 | Cl 17,68% |
| Gef. „ | 54,16 | „ 4,70 | „ 17,38; 17,32% |

Ausserdem wurde der Formaldehydgehalt nach dem Zersetzen mit Wasser bestimmt:

- 0,5979 gr Subst. mit Wasser zersetzt und auf 250 cm³ verdünnt.
 - 25 cm³ Lösung verbrauchten 10,95 cm³ Jodlösung (1 cm³ = 0,001615 gr CH₂O)
- | | |
|---|---------------------------------|
| C ₉ H ₉ O ₃ Cl | Ber. 2 CH ₂ O 29,94% |
| Gef. „ | 29,49% |

Lässt man auf das Di-oxymethylen-chlor-benzoat Zinkchlorid unter Erwärmen auf dem Wasserbad einwirken, so spaltet sich reichlich Formaldehyd ab und im Rückstand bleibt ein Gemisch von Chlor-methyl-benzoat, Sdp. 105—110° bei 11 mm, und Methylen-dibenzoat, Smp. 97—98° aus Alkohol. Die Einheitlichkeit der Produkte wurde durch Analyse kontrolliert.

Das Di-oxymethylen-chlor-benzoat lässt sich nicht durch Erhitzen von Chlor-methyl-benzoat (42,6 gr = 1 Mol.) mit Poly-oxymethylen (7,5 gr = 1 Mol.) erhalten. Nach 6-stündigem Erhitzen der Komponenten auf 140° war Lösung eingetreten, beim Abkühlen fiel aber Paraformaldehyd unverändert aus und durch Ausziehen mit Petroläther wurde Chlor-methyl-benzoat unverändert zurückerhalten. Bei einem weitem Versuch unter denselben Bedingungen hatten sich geringe Mengen Di-oxymethylen-dibenzoat gebildet, während die Hauptmenge — Chlor-methyl-benzoat — unverändert war.

Di-oxymethylen-dibenzoat. Die Fraktion IV des obigen Versuches erstarrt beim Destillieren völlig, durch Umkrystallisieren aus Petroläther wird das Di-oxymethylen-dibenzoat in filzigen Nadeln vom Smp. 46° erhalten, in andern organischen Lösungsmitteln ist die Verbindung leicht löslich.

0,1946 gr Subst. gaben 0,4815 gr CO₂ und 0,0882 gr H₂O

0,2216 gr Subst. gaben 0,5501 gr CO₂ und 0,0994 gr H₂O

0,2404 gr Subst. in 16,44 gr Benzol = 0,272°

C₁₆H₁₄O₅ Ber. C 67,11 H 4,93% Mol.-Gew. 286

Gef. „ 67,48; 67,70 „ 5,07; 5,02% „ 279

Bei sechsständigem Erwärmen mit Zinkchlorid (0,1 gr) geht das Produkt (5 gr) quantitativ in das Methylen-dibenzoat Smp. 97° (Mischprobe) über.

Weitere Versuche mit Benzoylchlorid.

Lässt man 1 Mol. Benzoylchlorid (140 gr) auf 2 Mol. Poly-oxymethylen (60 gr) einwirken, so kann man durch ca. einstündiges Erhitzen auf 140—150° Lösung erreichen; auch erhält man durch Destillation im absoluten Vakuum ein Gemisch von Chlor-methyläther, der durch Analyse genauer charakterisiert wurde, etwas unverändertes Benzoylchlorid, Di-oxymethylen-chlor-benzoat und Di-oxymethylen-dibenzoat, letzteres als Hauptprodukt der Reaktion. Am Schluss der Destillation tritt starke Formaldehydabsplaltung ein, aber dabei wurden formaldehydärmere Produkte nicht beobachtet, formaldehydreichere Produkte müssen also unter Formaldehydabsplaltung zersetzt worden sein. Dies beobachtet man auch, wenn man 1 Mol. Benzoylchlorid auf 3 Mol. Formaldehyd einwirken lässt, auch hier wurden nur Reaktionsprodukte mit 2 Mol. Formaldehyd bei der Reaktion erhalten; setzt man dagegen wieder Zinkchlorid zu, so entstehen auch bei Formaldehydüberschuss nur Produkte mit 1 Mol. Formaldehyd.

Einwirkung von Benzoylchlorid auf Poly-oxymethylen in der Kälte.

60 gr gebeuteltes Poly-oxymethylen (2 Mol.) werden mit 140 gr Benzoylchlorid (1 Mol.) 7 Tage auf der Schüttelmaschine geschüttelt, darnach wird in Petroläther aufgenommen; ungelöst bleiben 46,5 gr fast reines, schwach chlorhaltiges Poly-oxymethylen. Die Petrolätherlösung wurde abdestilliert und neben viel unverändertem Benzoylchlorid geringe Mengen Dichlor-methyläther erhalten, weiter Di-oxymethylen-dibenzoat vom Smp. 45°, Ausbeute ca. 29 gr; Di-oxymethylen-chlor-benzoat konnte dagegen bei diesem Versuch nicht beobachtet werden. Der gleiche Versuch wurde wiederholt, nur Benzoylchlorid und Paraformaldehyd in molaren Mengen aufeinander einwirken gelassen und 33 Tage geschüttelt; auch dann war noch ein grosser Teil des Poly-oxymethylens ungelöst. In den löslichen Produkten, die mit Petroläther ausgezogen wurden, fand sich neben viel unverändertem Benzoylchlorid, Dichlor-methyläther und Di-oxymethylen-dibenzoat vor.

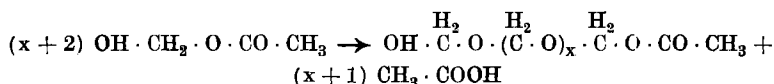
Formaldehydgas und Benzoylchlorid.

In 35 gr Benzoylchlorid (1 Mol.) wurde gasförmiger Formaldehyd, der durch Erhitzen von Poly-oxymethylen auf 200° gebildet war, eingeleitet, dabei trat sofort Polymerisation unter geringem Erwärmen ein und das Poly-oxymethylen schied sich gallertig aus. Durch Auswaschen mit Äther und Petroläther war das Produkt völlig chlorfrei und unlöslich, das Benzoylchlorid konnte unverändert zurückgewonnen werden¹⁾.

Über die Einwirkung von organischen Säuren auf Poly-oxymethylene.

Grassi und *Maselli*²⁾ beobachteten, dass käufliches Poly-oxymethylen sich in heissem Eisessig leicht löst und das Reaktionsprodukt ziemlich konstant zwischen 103,5—104° siedet. Nach ihrer Meinung soll eine Verbindung von 2 Mol. Tri-oxymethylen-hydrat mit 11 Mol. Essigsäure entstehen, die durch Wasser in ein Tri-oxymethylen-hydrat vom Smp. 107—108° zerlegt wird.

Diese Beobachtungen sind nicht völlig richtig. Wenn man 90 gr käufliches Poly-oxymethylen (3 Mol.) mit 360 gr Eisessig (6 Mol.) erhitzt, so tritt sehr rasch Lösung ein und beim Destillieren siedet die Hauptmenge bei 101—110° über, also unterhalb des Siedepunkts des Eisessigs (118°); über 110° destilliert nur ein geringer Teil. Ob in den tiefsiedenden Anteilen eine einheitliche Verbindung vorliegt, z. B. das Oxymethylen-acetat, konnte bis jetzt nicht sicher nachgewiesen werden.



Beim Abkühlen des Destillates tritt Zersetzung ein und es scheidet sich eine weisse Masse aus, die aus einem Gemisch von Poly-oxymethylen-hydrat-acetaten besteht, insgesamt 60 gr. Diese Produkte dürften sich aus dem monomolekularen Oxymethylen-acetat so bilden, dass primär ein Zerfall in Formaldehyd eintritt, der sich dann zu den höhern Kondensationsprodukten vereinigt. Ob in der Mutterlauge niedermolekulare Kondensationsprodukte sind, konnte bis jetzt nicht entschieden werden.

Diese ausgeschiedenen Poly-oxymethylen-acetate sintern nach dem Trocknen bei 138—146° und schmelzen unter Formaldehydabspaltung bei ca. 147°—148°. Die Produkte sind nicht einheitlich, durch Behandeln mit Essigester konnte ein löslicher Teil entfernt werden, der bei 107—110° schmilzt und der nach nochmaligem Umkrystallisieren seine Zusammensetzung nicht ändert.

Nach dem Umkrystallisieren für 21 CH₂O, 1 CH₃COOH, ½ H₂O:

| | | | | | |
|------------------------|--------------|----------------------|------------|------------------|-------------|
| Ber. CH ₂ O | 90,13 | CH ₃ COOH | 8,58 | H ₂ O | 1,29% |
| Gef. „ | 90,06; 89,75 | „ | 8,61; 8,64 | „ | 1,33; 1,61% |

¹⁾ Gleiches beobachtet man bei Acetylchlorid.

²⁾ G. 28, II, 477 (1898); C. 1899, I, 412.

Dabei ist natürlich nicht gesagt, dass eine einheitliche Verbindung vorliegt, sondern es ist wahrscheinlich, dass ein Gemisch von Hydraten und Acetaten vorhanden ist. Durch Behandeln mit heissem Chloroform kann man diese Verbindung in einen löslichen Teil spalten, der ungefähr die gleiche Zusammensetzung hat:

Gef. CH_2O 90,67 CH_3COOH 8,19 H_2O 1,14%

und in einen chloroformunlöslichen, der formaldehydreicher und essigsäureärmer ist, hauptsächlich mehr Wasser enthält:

Gef. CH_2O 93,37 CH_3COOH 2,47 H_2O 4,16%

Es ist wahrscheinlich durch Feuchtigkeit eine Zersetzung eingetreten und es haben sich dadurch aus den Acetaten z. T. unlösliche Hydrate gebildet.

Der essigesterunlösliche Anteil zersetzt sich bei 140—145° unter Formaldehydabspaltung ohne direkt zu schmelzen und enthält:

für 65 CH_2O , 1 CH_3COOH , 1 H_2O

Ber. CH_2O 96,16 CH_3COOH 2,96 H_2O 0,89%

Gef. „ 96,20 „ 2,91 „ 0,89%

wobei durch Anführung dieser Zahlen eine ungefähre Vorstellung über die Zusammensetzung gegeben werden soll; eine weitere Trennung ist wegen der völligen Unlöslichkeit nicht möglich. Bemerkenswert ist ferner noch, dass diese unlöslichen Hydrat-acetate zum Unterschied von den mittelst Essigsäure-anhydrid erhaltenen unlöslichen Diacetaten beim Erhitzen im Vakuum kein Tetra-oxymethylen liefern.

Heisse Ameisensäure (46 gr = 1 Mol.) löst käufliches Poly-oxymethylen (15 gr = $\frac{1}{2}$ Mol.) noch rascher als Essigsäure; beim Destillieren siedet das Reaktionsprodukt zwischen 89—110°. Aus dem Destillat scheiden sich sehr langsam und in nicht sehr grosser Menge feste Verbindungen aus, die hier nicht weiter untersucht wurden.

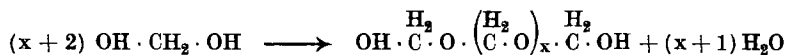
Propionsäure, hauptsächlich Buttersäure wurden in gleicher Weise mit käuflichem Poly-oxymethylen überdestilliert; wegen des höhern Siedepunkts entweicht hier gasförmiger Formaldehyd und aus dem Destillat scheiden sich wieder feste Produkte aus, die noch weiter zu untersuchen sind.

Die Ausscheidung von Poly-oxymethylen-acetaten aus dem Oxymethylenacetat erinnert an die Bildung des käuflichen Poly-oxymethylens (des Paraformaldehyds) beim Eindampfen der Lösung. In wässriger Formaldehydlösung liegt bekanntlich das Methylenglykol vor, das in konz. Lösung sich schon zum Teil zu Poly-oxymethylen-hydraten kondensiert hat, wie die Molekulargewichtsbestimmungen von *Tollens* und *Mayer*¹⁾ zeigen. Beim weitem Konzentrieren scheidet sich schliesslich, wie schon *Delépine*²⁾ angenommen hat, ein Gemisch von Poly-

¹⁾ Vgl. B. 21, 3506 (1888).

²⁾ Vgl. Bl. [3] 17, 854 (1897), ferner *Seyewitz* und *Gibello*, C. r. 138, 1225 (1904); C. 1904, II, 21, wo eine Reihe verschiedener Hydrate des Poly-oxymethylens beschrieben sind.

oxymethylen-hydraten aus, die durch Erhitzen unter Wasserabspaltung in immer wasserärmere Hydrate übergeführt werden, aber auch „gut getrockneter Paraformaldehyd“ enthält nach Untersuchungen von Hrn. dipl. Chem. *Johner* immer noch 1% Wasser.



Über das α -, β -, γ - und δ -Poly-oxymethylen,

mitbearbeitet von Hrn. dipl. Chem. *Johner*.

In einer ausführlichen Untersuchung haben *Auerbach* und *Barschall*¹⁾ nachgewiesen, dass je nach den Darstellungsbedingungen vier verschiedene Modifikationen des Poly-oxymethylens zu erhalten sind, die sich durch Löslichkeit und durch chemische Reaktionen weitgehend unterscheiden und die merkwürdigerweise auch Unterschiede im Gaszustand aufweisen, welche bisher nicht aufgeklärt werden konnten. Das α -Poly-oxymethylen ist das reaktionsfähigste Produkt und dissoziiert völlig beim Verdampfen, während das reaktionsträge δ -Poly-oxymethylen auch im Dampfzustand noch polymere Molekeln aufweist.

Dieser Unterschied in der Reaktionsfähigkeit zeigt sich auch im Verhalten gegenüber Essigsäure-anhydrid; wie folgende Tabelle zeigt, reagiert das α -Poly-oxymethylen relativ leicht, ungefähr so leicht wie käuflicher Paraformaldehyd, während δ -Poly-oxymethylen viel länger erhitzt werden muss, um in Reaktion zu treten.

| Reaktionsverhältnis: 1 Essigsäure-anhydrid + 5 Formaldehyd | α -Poly-oxymethylen ²⁾ | γ -Poly-oxymethylen | δ -Poly-oxymethylen |
|--|--|----------------------------|----------------------------|
| Erhitzungsdauer in Std. | 7 | 64 | 64 |
| Erhitzungstemperatur | 148° | 150° | 160° |

Die Versuche wurden auch in andern Mengenverhältnissen, z. B. 1 Essigsäure-anhydrid + 2 Formaldehyd wiederholt mit dem gleichen Ergebnis; die Reaktionsprodukte sind in allen Fällen ungefähr die gleichen, ein Gemisch von Poly-oxymethylen-di-acetaten.

¹⁾ Vgl. *Auerbach* und *Barschall*, Arb. kais. Gesundh. **22**, 607 (1905); **27**, 183 (1907); *Auerbach* und *Plüddemann*, Arb. kais. Gesundh. **47**, 116 (1914). Vgl. weiter *Fritz Pollak*, C. **1914**, I, 123; C. **1915**, II, 168; ferner vgl. über ein δ -Poly-oxymethylen: *Hammilck*, C. **1923**, I, 737.

²⁾ Das α -Poly-oxymethylen verhält sich nicht immer ganz gleichartig: Zwei Präparate, die gegenüber Wasser und Natriumsulfit dieselbe Löslichkeit zeigten, wurden von Essigsäure-anhydrid verschieden schnell angegriffen, eines musste 7 Std. auf 148° erhitzt werden, ein anderes 45 Std., damit völlige Lösung eintrat, bei Mengenverhältnissen von 1 Essigsäure-anhydrid auf 5 Formaldehydmolekeln. Die Reaktionsprodukte waren dabei auch etwas verschieden, beim kurz erhitzten waren mehr feste und weniger flüssige Anteile als beim länger erhitzten.

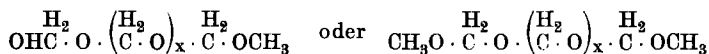
Auch bei der Einwirkung von Eisessig zeigen sich grosse Unterschiede zwischen den Poly-oxymethylenen; α -Poly-oxymethylen löst sich in Eisessig leicht auf und destilliert fast vollständig über, verhält sich also ungefähr auch hier wie käuflicher Paraformaldehyd, während das δ -Poly-oxymethylen bei kurzem Erhitzen fast nicht in Reaktion tritt.

6 gr der verschiedenen Poly-oxymethylene wurden mit 24 gr Eisessig destilliert, dabei wurde der Siedepunkt des Destillates beobachtet und die aus dem Destillat ausgeschiedene Menge Poly-oxymethylenacetat-hydrat gewogen.

| | käuflicher Paraformaldehyd | α -Poly-oxymethylen | γ -Poly-oxymethylen | δ -Poly-oxymethylen |
|---------------------------------|----------------------------|----------------------------|----------------------------|----------------------------|
| Siedepunkt . . . | 103—120° | 101—103° | 108—111° | 107—112° |
| Ausscheidung im Destillat . . . | 4,3 gr | 3,9 gr | 1,7 gr | 0,2 gr |
| Rückstand im Kolben | kein | gering | bedeutend | sehr gross |

Über die Konstitution der verschiedenen Poly-oxymethylene bekommt man aus diesen Versuchen gerade so wenig wie aus denen von *Auerbach* und *Barschall* irgend eine Aufklärung. Die Darstellung der verschiedenen Modifikationen erfolgt, wie hier nochmals erwähnt sei, derart, dass das α -Produkt aus reiner wässriger Lösung mit wenig konz. Schwefelsäure, das β -Produkt mit viel konz. Schwefelsäure ausgefällt wird, während zur Darstellung des γ -Produktes die Formaldehydlösung methylalkoholhaltig sein muss. *Auerbach* und *Barschall* nehmen dabei an, dass der Alkohol die Bildung des γ -Produktes katalytisch begünstigt. Das δ -Produkt endlich wird durch Auskochen des γ -Produktes mit Wasser erhalten.

Nach unsern Untersuchungen sind α - und β -Poly-oxymethylen fast reine Formaldehyd-polymerisationsprodukte, die ca. 99% Formaldehyd enthalten. Der Unterschied in Löslichkeit und Reaktionsfähigkeit kann bisher nicht erklärt werden¹⁾ Der bei der Darstellung des γ -Produktes nötige Methylalkohol wirkt aber nicht, wie *Auerbach* und *Barschall* meinen, katalytisch, sondern beteiligt sich an der Reaktion; es stellt so das γ -Produkt sehr hochmolekularen Poly-oxymethylenmethyläther dar.



Der Methylalkoholgehalt des γ -Poly-oxymethylens konnte nach Spaltung des Produktes durch Kochen mit ganz verdünnter Salzsäure

¹⁾ Möglicherweise ist das β -Produkt nur ein Poly-oxymethylen in dichterem Anordnung mit geringerer Oberfläche wie das α -Produkt, so dass es deshalb viel weniger reaktionsfähig ist.

dadurch nachgewiesen werden, dass der Alkohol überdestilliert wurde; im Destillat wurde dann der Formaldehyd durch Behandeln mit Anilin weggenommen und dann nochmals der Methylalkohol abgetrieben. Schliesslich wurde der Methylalkohol mittelst p-Nitrobenzoylchlorid in Form des gut krystallisierten p-Nitrobenzoesäure-methylesters (Smp. 96°) charakterisiert¹⁾.

Auch bei der Spaltung des δ -Poly-oxymethylens wurde eine geringe Menge Methylalkohol beobachtet und möglicherweise stellt auch dieses einen hochmolekularen Poly-oxymethylen-äther dar.

Die anormale Dampfdichte, die *Auerbach* und *Barschall* hauptsächlich beim δ -Produkt beobachtet haben, erklärt sich dann dadurch, dass beim Erhitzen dieser hochmolekularen Äther unter Formaldehyd-Abspaltung Zerfall in niedermolekulare Äther eintritt, so dass der Dampf dieser Modifikationen aus einem Gemisch von Formaldehyd mit diesen Äthern besteht.

Übrigens ist es uns bei Dampfdichtebestimmungen des δ -Poly-oxymethylens nie gelungen, auch bei langem Erhitzen auf 197° (p-Toluidindampf) und auf 250° (Diphenylamindampf), das δ -Poly-oxymethylen vollständig zu verflüchtigen; es blieb immer ein geringer Rückstand; der zu hohe Wert der Dampfdichte ist vor allem dadurch verschuldet.

| | |
|--------------------------------------|--------------------------------|
| Mol.-Gewicht des α (bei 198°) | Gef. I. 29,8; II. 33,1 |
| Mol.-Gewicht des γ (bei 195°) | „ I. 39,4; II. 34,5; III. 36,0 |
| Mol.-Gewicht des δ (bei 197°) | „ 61,2 |
| | Ber. CH ₂ O 30 |

Schliesslich ist es auch gelungen, einen relativ niedermolekularen Poly-oxymethylen-dimethyläther herzustellen, um damit den Beweis für die Existenzfähigkeit solcher Äther zu erbringen. Nach *Auerbach* und *Barschall* wird γ -Poly-oxymethylen dadurch hergestellt, dass man das Gemisch von β - und γ -Poly-oxymethylen, das durch Fällen einer methyl-alkoholhaltigen Formaldehydlösung mit konz. Schwefelsäure erhalten ist, mit kochender Natriumsulfidlösung auszieht. Wir beobachteten, dass aus der Sulfidlösung beim Abkühlen eine geringe Menge eines flockigen Niederschlags ausfällt und zwar wurden aus 2,5 Liter 2,3 gr dieses Produktes erhalten. Diese Substanz stellt ein Gemisch von Poly-oxymethylen-dimethyläthern dar, die durch Behandeln mit Petroläther oder Ligroin in einzelne Fraktionen zerlegt werden konnten. So wurde eine Verbindung vom Smp. 51—52° erhalten, die nach der Analyse wahrscheinlich einen Penta- oder Hexa-oxymethylen-dimethyl-äther darstellt, weiter ein Produkt vom Smp. 72°, das ev. 8—10 Mol. Formaldehyd enthält, ferner ein Körper vom Smp. 78—80°, mit 12 Mol. Formaldehyd und schliesslich eine Verbindung vom Smp. 87—88°, die voraussichtlich 14—15 Formaldehydmolekeln besitzt.

¹⁾ Über die genaueren Untersuchungen wird in einer weiteren Arbeit gemeinsam mit Herrn dipl. Ing.-Chem. *Johner* berichtet.

Bisher wurde nur der Dodeka-oxymethylen-dimethyläther genauer untersucht, der nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Ligroin bei 78—80° schmilzt; auch aus viel heissem Wasser lässt sich das Produkt unverändert krystallisieren.

Für die Analyse dieser Produkte gilt dasselbe wie für die der Poly-oxymethylen-diacetate: die Elementaranalyse bringt über die Zusammensetzung wenig Aufschluss, wohl aber eine Formaldehydbestimmung nach der *Romjin*'schen Methode.

I. 0,1443 gr Subst. gaben 0,2196 gr CO₂ und 0,0957 gr H₂O

CH₃-O-(CH₂O)₁₂-CH₃ : C₁₄H₃₀O₁₃ Ber. C 41,36 H 7,44%

CH₃-O-(CH₂O)₁₀-CH₃ : C₁₂H₂₆O₁₁ „ „ 41,59 „ 7,57%

CH₃-O-(CH₂O)₁₄-CH₃ : C₁₆H₃₄O₁₅ „ „ 41,18 „ 7,35%

Gef. I., 41,51 „ 7,42%

CH₃-O-(CH₂O)₁₂-CH₃ : C₁₄H₃₀O₁₃ Ber. Mol.-Gew. 406,2

I. 0,2771 gr Subst. in 23,63 gr Benzol Sdp.-erhöh. = 0,072°; Gef. „ 418,4

II. 0,3869 gr Subst. in 23,63 gr Benzol „ = 0,104°; „ „ 404,5

0,1552 gr Subst. im geschlossenen Rohr mit 20 cm³ 0,2-n. Salzsäure 24 Std. bei 100° zersetzt, auf 100 cm³ verdünnt.

25 cm³ Lösung verbrauchten 21,78 cm³ Jodlösung (1 cm³ = 0,001576 gr Formaldehyd)

25 cm³ Lösung verbrauchten 9,51 cm³ Barytlösung (für HCl 9,50 cm³)

CH₃-O-(CH₂O)₁₂-CH₃ : C₁₄H₃₀O₁₃ Ber. CH₂O 88,66%

CH₃-O-(CH₂O)₁₁-CH₃ : C₁₃H₂₈O₁₂ „ „ 87,76%

CH₃-O-(CH₂O)₁₃-CH₃ : C₁₅H₃₂O₁₄ „ „ 89,45%

Gef. „ 88,47%

Die alkoholische Lösung des Produktes gibt mit p-Nitrophenylhydrazin-chlorhydrat in der Kälte keinen Niederschlag, wohl aber nach kurzem Kochen. Die mit verdünnter Salzsäure gekochte Lösung des Äthers liefert mit p-Nitrophenylhydrazin sofort einen Niederschlag, ein Zeichen, dass der Äther gespalten ist. Der Methylalkohol wurde auch hier noch nachgewiesen, indem wieder nach dem Spalten und Binden des Formaldehyds an Anilin Methylalkohol abgetrieben wurde und derselbe im Destillat nach Entfernen des Anilins durch Überführen in den p-Nitrobenzoesäure-ester (Smp. 95°) identifiziert wurde. Es sei hier noch darauf hingewiesen, dass durch Kochen einer Formaldehydlösung¹⁾ mit Natriumsulfit Methylalkohol entsteht, aber dass hierbei die Ausscheidung von solchen höhermolekularen Poly-oxymethylen-dimethyläthern beobachtet wurde; darnach kann der beschriebene Äther nicht etwa durch Aufbau entstehen, sondern er muss beim Abbau der Formaldehydkette in den Poly-oxymethylen-derivaten sich gebildet haben.

Zürich, Chem. Institut der Eidg. Techn. Hochschule, 25. Nov. 1924.

¹⁾ Über die Einwirkung von Natriumsulfit auf Formaldehyd, die zu zuckerartigen Produkten führt, vgl. *Seyewetz und Gibello*, Bl. [3] 31, 434 (1904). C. 1904, I. 1488.

Hochpolymere Verbindungen.

4. Mitteilung.

Über Tri- und Tetra-oxymethylen

von H. Staudinger und M. Lüthy.

(11. XII. 24.)

Das von *Pratesi*¹⁾ entdeckte und von *Auerbach* und *Barschall*²⁾ genauer untersuchte Tri-oxymethylen wird nach dem Verfahren der Letztern aus gasförmigem Formaldehyd, der durch Erhitzen von Paraformaldehyd oder α - β - oder γ -Poly-oxymethylen erhalten worden ist, durch Einleiten in Wasser gewonnen. Die genauen Bedingungen, unter denen sich das Tripolymere bildet, sind noch nicht geklärt, es ist hauptsächlich auffallend, dass sehr häufig seine Darstellung aus dem β - und γ -Polyoxymethylen auf dem angegebenen Weg nicht gelingt; sicher ist aber, dass zur Bildung des Tri-oxymethylens Wasser notwendig ist, wie folgende neue Bildungsweise zeigt

Der schwach wasserhaltige Paraformaldehyd liefert beim Erhitzen im Vakuum auf 100°, beim Abkühlen der Dämpfe in einer auf — 80° gekühlten Vorlage grosse Mengen von Tri-oxymethylen. In gleicher Weise wurde es aus dem feuchten α -Poly-oxymethylen und aus dem feuchten Gemisch von β - und γ -Poly-oxymethylen erhalten; sobald aber alle Feuchtigkeit entwichen, hört die Tri-oxymethylenabscheidung in der Vorlage auf und es kondensiert sich nur Poly-oxymethylen. Erhitzt man dann das Poly-oxymethylen weiter und leitet das Gas in Eiswasser, so erhält man wieder nach den Angaben von *Auerbach* und *Barschall* eine Tri-oxymethylen-abscheidung. Dabei ist das Tri-oxymethylen nicht etwa in den polymeren Formaldehyden irgendwie vorgebildet, denn nach Dampfdruckbestimmungen von Paraformaldehyd und α -Poly-oxymethylen sind im Gaszustand nur einfache Molekeln vorhanden; weiter wurde sicherheitshalber, um völlige Depolymerisation herbeizuführen, das Formaldehydgas in einem 1 m langen Rohr auf 200—250° erhitzt und dann erst in Wasser eingeleitet, wobei wieder Tri-oxymethylen-ausscheidung erfolgte. Die Bildung des Tri-oxymethylens kann durch unbekannte Einflüsse gestört werden, denn es gelang bisher nicht, das Formaldehydgas aus dem δ -Poly-oxymethylen in Tri-oxymethylen zu verwandeln und häufig erhält man, wie gesagt, auch aus β - und γ -Polyoxymethylen nicht dieses Polymerisationsprodukt.

Interessant ist es nun, dass ausser dem Tri-oxymethylen auch noch ein weiteres molekulardisperses, in organischen Lösungsmitteln

¹⁾ G. 14, 139 (1884); B. 17, Ref., 566 (1884).

²⁾ *Auerbach* und *Barschall*, Arb. kais. Gesundh. 27, 220 (1907); *Hammick* und *Boeree*, Soc. 121, 2738 (1923); C. 1923, I, 737.

leicht lösliches Polymeres des Formaldehyds besteht: das Tetra-oxymethylen. Dieses wird erhalten, wenn man die hochmolekularen, völlig unlöslichen Poly-oxymethylen-diacetate durch Erhitzen auf ca. 150° zersetzt, wobei man vorteilhaft im Vakuum arbeitet; dabei sublimiert das Tetra-oxymethylen in prächtigen langen Nadeln über. Merkwürdig ist nun, dass sowohl die löslichen Poly-oxymethylen-diacetate, wie auch die durch Einwirkung von Eisessig auf Poly-oxymethylen erhaltenen wasserhaltigen Acetate unter gleichen Bedingungen kein Tetra-oxymethylen liefern. Diese Verbindung kann weiter auch nicht erhalten werden durch Erhitzen der reinen Poly-oxymethylene, selbst nicht, wenn man sie mit Essigsäure-anhydrid anfeuchtet. Die hochmolekularen Poly-oxymethylen-acetate, die kristallin sind, müssen also einen derartigen Bau aufweisen, dass das Tetra-oxymethylen daraus leicht gebildet werden kann; die in organischen Lösungsmitteln leicht lösliche Verbindung ist natürlich in dem Produkte nicht enthalten.

Das Tetra-oxymethylen ist, wie das Trioxymethylen, in Wasser und organischen Lösungsmitteln leicht löslich. Nach dem Umkristallisieren aus Schwefelkohlenstoff schmilzt es bei 112° und durch Sublimation im Vakuum kann es gereinigt werden.

0,3158 gr Subst. gaben 0,4620 gr CO₂ und 0,1872 gr H₂O
 20,455 mgr Subst. gaben 29,705 mgr CO₂ und 12,015 mgr H₂O

CH₂O Ber. C 39,98 H 6,72%
 Gef. „ 39,90; 39,61 „ 6,63; 6,57%

I. 0,0520 gr Subst. in 23,447 gr Benzol = 0,098°
 II. 0,1413 gr Subst. in 23,447 gr Benzol = 0,257°
 III. 0,0731 gr Subst. in 30,90 gr Benzol = 0,100°
 IV. 0,1417 gr Subst. in 30,90 gr Benzol = 0,197°
 V. 0,2519 gr Subst. in 22,25 gr Äther = 0,230°
 VI. 0,1831 gr Subst. in 22,25 gr Äther = 0,141°
 VII. 0,4350 gr Subst. in 22,25 gr Äther = 0,371°

(CH₂O)₄ Ber. Mol.-Gew. 120

Gef. „ 115,4; 119,6; 120,6; 118,7; 103,9; 123,1; 111,2.

0,0576 gr Subst., v = 11,8 cm³, 17°, 735,5 mm, t = 197° (p-Toluidin).

Mol.-Gew. für (CH₂O)₄ Ber. 120 Gef. 122,8

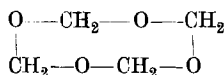
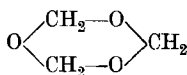
0,2088 gr Subst. mit 20 cm³ 0,2-n. Salzsäure im geschlossenen Rohr zersetzt bei 100°, auf 200 cm³ verdünnt und titriert:

25 cm³ Lösung verbrauchten 16,52 cm³ Jodlösung (1 cm³ = 0,001576 gr Formaldehyd)

Gef. CH₂O 99,75%

Das Tetra-oxymethylen ist, wie die Dampfdichtebestimmung zeigt, gerade wie das Tri-oxymethylen, dessen Dampfdichtebestimmung auch nochmals durchgeführt wurde (Gef. 89, Ber. 90), im Dampfzustand bei 200° beständig.

Da sowohl Tetra-oxymethylen als Tri-oxymethylen in der Kälte in wässriger Lösung keine Aldehydreaktionen zeigen, so ist das eine als Sechsring, das andere als Achtring zu formulieren.



Es ist nun interessant, dass das Tetra-oxymethylen, entsprechend der höhern Spannung des Achtringes, unbeständiger ist als das Tri-oxymethylen; so wird es durch kochendes Wasser viel rascher gespalten. Hauptsächlich zeigt sich ein Unterschied im Verhalten gegen p-Nitrophenylhydrazin; in wässriger Lösung tritt beim Tri-oxymethylen erst bei längerem Erwärmen auf 100° ein Niederschlag von Formaldehyd-p-nitrophenylhydrazon auf, während er sich beim Tetra-oxymethylen beim Arbeiten in gleicher Konzentration schon bei 60° ausscheidet und beim Erwärmen auf 80° fast quantitativ bildet.

Die Annahme liegt nun nahe, dass Paraldehyd und Metaldehyd sich in der gleichen Weise unterscheiden, wie Tri- und Tetra-oxymethylen, dass also im Metaldehyd ein Achtring vorliegt; dafür scheinen ja auch eine Reihe von Molekulargewichtsbestimmungen zu sprechen¹⁾. Wir hofften nun durch Untersuchung der Reaktionsfähigkeit gegenüber Nitrophenylhydrazin einen Entscheid geben zu können; wenn Metaldehyd sehr viel-rascher als Paraldehyd damit in Reaktion getreten wäre, so hätte auch hier sehr wahrscheinlich der Achtring vorgelegen. Infolge der zu geringen Löslichkeit des Metaldehyds konnten aber diese Versuche nicht exakt durchgeführt werden.

Zürich, Chem. Institut der Eidg. Techn. Hochschule, 27. Nov. 1924.

Hochpolymere Verbindungen.

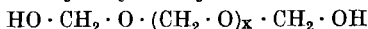
5. Mitteilung.

Über die Konstitution der Poly-oxymethylene und anderer hochpolymerer Verbindungen

von H. Staudinger.

(11. XII. 24.)

In den vorstehenden Arbeiten wurde eine Reihe von Formaldehyd-derivaten beschrieben, bei denen zahlreiche Formaldehydmolekeln in einer langen Kette gleichartig gebunden sind. Als Grundkörper aller dieser Verbindungen kann man das Poly-oxymethylen-hydrat ansehen, das aber richtiger als Poly-oxymethylen-diol zu bezeichnen ist²⁾.



¹⁾ Vgl. die Molekulargewichtsbestimmungen von *Hantzsch* und *Oechstin*, B. **40**, 4341. (1907); *Burstyn*, M. **23**, 738 (1902); *Zechini*, G. **22**, II, 586 (1892); C. **1892**, II, 647; *Orndorff* und *White*, B. **27**, Ref. 306 (1894); C. **1894**, I, 491; *Hanriot* und *Oeconomides*, Ann. chim. [5] **25**, 227 (1882); C. **1881**, 682; *Friedel*, Bl. [3] **9**, 384 (1893); *Troeger*, B. **25**, 3316 (1892).

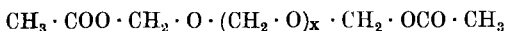
²⁾ Zur Nomenklatur aller dieser Verbindungen sei bemerkt, dass die in den vorigen Arbeiten angewandte Benennung nicht ganz zutreffend ist, denn z. B. das Nono-oxymethylen-diacetat sollte richtiger als Octo-oxo-nono-methylen-diacetat bezeichnet werden, da allgemein die Zahl der Sauerstoffatome n-1 ist bei n Methylen-gruppen. Die früher gebrauchte Nomenklatur wurde aber beibehalten, weil sie einfacher ist; die vorgesetzte Zahl, die die Anzahl der Methylenreste bezeichnet, gibt auch gleichzeitig die in der Verbindung enthaltene Anzahl von Formaldehydmolekeln an.

Ausser dem Anfangsglied, dem Methylenglykol, sind — wie erwähnt — eine Reihe formaldehydreicherer Produkte, vor allem der „Paraformaldehyd“ bekannt.

Von diesem Grundkörper leiten sich einige Derivate ab; von den Äthern ist der Dimethyläther mit 12 Formaldehydmolekeln genauer untersucht:



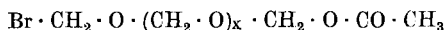
Am zahlreichsten sind Diacetate hergestellt von folgender allgemeiner Zusammensetzung:



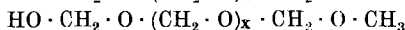
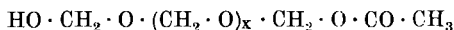
Endlich gehören hierher Halogenderivate, z. B. die Poly-oxymethylen-dichloride, die von *Litterscheid*¹⁾ aus konz. Formaldehydlösung mit Salzsäure erhalten sind, oder auch durch Einwirkung von Brom auf Paraformaldehyd²⁾ hergestellt werden können:



Es existieren weiter gemischte Abkömmlinge des Poly-oxymethylen-diols, hierher gehören die Poly-oxymethylen-brom-acetate:

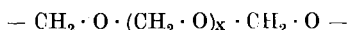


ferner eine Reihe von Verbindungen, die noch eine freie Hydroxylgruppe enthalten, wie die Poly-oxymethylen-ol-acetate, Poly-oxymethylen-ol-äther und Poly-oxymethylen-ol-chloride.



Von diesen Verbindungen scheinen die formaldehydärmeren Produkte nur in Lösung beständig zu sein, formaldehydreichere Produkte scheiden sich dagegen infolge ihrer Schwerlöslichkeit aus.

Bei allen diesen Reihen werden die Verbindungen den Poly-oxymethylenen um so ähnlicher, je mehr Formaldehyd sie enthalten, also die formaldehydreichen Produkte sind in allen Fällen in organischen Lösungsmitteln unlöslich und haben einen Schmelzpunkt, der sich dem der Polyoxymethylene, der zwischen 160—170^o liegt, nähert. Die Poly-oxymethylene können so als formaldehydreiche Endglieder aller dieser Reihen angesehen werden; deshalb ist bei ihnen ein sehr hoher Polymerisationsgrad anzunehmen. Wenn man also dafür die früher angegebene Kettenformel nimmt, so müssten am Schluss freie Valenzen vorhanden sein. Man kann annehmen, dass der Polymeri-



sationsgrad so hoch ist, dass die freien Valenzen im Vergleich zur

¹⁾ *Litterscheid* und *Thimme*, A. **334**, 8 (1904).

²⁾ Vgl. *Jules Meyer*, Diss., Zürich 1919.

Grösse der Molekel zurücktreten, so dass nur eine sehr geringe Reaktionsfähigkeit vorhanden ist¹⁾).

Es kann die Einwendung gemacht werden, dass man bei festen Körpern, wie bei den Poly-oxymethylenen, überhaupt nicht von einer Molekulargrösse sprechen und deshalb auch nichts über den Polymerisationsgrad angeben kann, da ja Molekeln sich nur feststellen lassen, wenn es gelingt, einen Stoff unverändert zu verdampfen oder in den gelösten Zustand überzuführen. Demgegenüber sei darauf hingewiesen, dass ja auch das Tri-oxymethylen und Tetra-oxymethylen und ebenso der Formaldehyd selbst bei tiefer Temperatur in festem, krystallisiertem Zustand vorliegen, und dass wir auch dort annehmen, die Atome seien in verschiedenartiger Weise gebunden; gewissermassen sind im festen Zustand die Molekeln präformiert. Wenn nun bei den Poly-oxymethylenen, zum Unterschied von dem Tri- und Tetra-oxymethylen, die Molekelgrösse sich nicht direkt bestimmen lässt, weil infolge der geringen Flüchtigkeit und Löslichkeit diese nicht unverändert verdampft oder gelöst werden können, so müssen wir doch versuchen, durch Vergleich von Schmelzpunkt, Dampftension und Löslichkeit mit den Eigenschaften anderer Polymeren und durch Untersuchung der chemischen Eigenschaften die Bindungsart der Atome festzustellen, um so eine Vorstellung der Molekelgrösse zu erhalten.

Die vorstehend angeführten Untersuchungen führten dazu, die festen, unlöslichen Poly-oxymethylene als sehr hochmolekulare Polymerisationsprodukte des Formaldehyds anzusehen.

Ähnliche Verhältnisse treffen wir bei einer ganzen Reihe anderer Stoffe, z. B. bei Schwefel, Arsen und Phosphor, wo wir je 2 Molekelarten haben; den krystallisierten Schwefel, das gelbe Arsen und den gelben Phosphor, die sich wie das Tri-, resp. Tetra-oxymethylen molekulardispers lösen; diese können als niedermolekulare Polymerisationsprodukte des S_2 , As_2 und P_2 angesehen werden. Bei dem amorphen Schwefel, dem grauen Arsen und dem roten Phosphor haben wir einen hohen Polymerisationsgrad anzunehmen, da diese Stoffe nicht unzersetzt gelöst werden können und nur unter Zersetzung verdampfen. Die verschiedenen Erscheinungsformen des roten Phosphors und des grauen Arsens sind nach *Kohlschütter* Bildungsformen²⁾; die Bedingungen, unter denen das Produkt zur Ausscheidung kommt, sind für die Erscheinungsformen von Bedeutung; ähnliche Verhältnisse dürften

¹⁾ Auf die Frage dieser freien Endvalenzen hoffe ich aber in Kürze bei andern Beispielen zurückkommen zu können. Hier sei nur darauf aufmerksam gemacht, dass es nach Untersuchungen von Hrn. *Johner* bisher nicht gelungen ist, ein 100-proz. Poly-oxymethylen zu erhalten, sondern dass auch die reinsten Präparate nur einen Formaldehydgehalt von 99–99,1% aufweisen, während im Tri-oxymethylen 99,8–99,9% Formaldehyd nachgewiesen werden kann; ganz reines Poly-oxymethylen ist also noch herzustellen.

²⁾ Vgl. *Kohlschütter*, A. **387**, 86 (1912); A. **400**, 268 (1913).

auch bei den Poly-oxymethylenen auftreten, bei denen, je nach der Darstellungsart, verschiedene Bildungsformen existieren.

Für diese in den hochpolymerisierten Stoffen vorliegenden Molekeln ist von mir vor einiger Zeit zum Unterschied von den Molekeln in den molekulardispersen Verbindungen der Name *Makromolekel* vorgeschlagen worden. Dabei ist es nicht notwendig, wie man früher öfter glaubte, anzunehmen, dass bei Ausbildung solcher grosser Molekeln die Krystallisation verhindert werde. Es kann auch hier Ausbildung eines Krystallgitters erfolgen, wenn die Ordnungsgeschwindigkeit grösser ist als die Häufungsgeschwindigkeit, wie es *Haber*¹⁾ in einer Reihe von Fällen gezeigt hat; gerade bei hochpolymeren Stoffen, die sich aus einfachen Molekeln zusammensetzen, wie beim Poly-oxymethylen, ist Krystallisation leichter zu erwarten als bei komplizierter gebauten, wie z. B. bei polymeren Acrylestern, Poly-glyoxal, m-Styrol usw.²⁾ Ob durch röntgenspektrographische Untersuchungen sich etwas über die Molekelgrösse aussagen lässt, wie neuerdings *O. Herzog*³⁾ bei den Polysacchariden annimmt, können vielleicht gerade Versuche an den Formaldehydderivaten zeigen, und solche Arbeiten sollen noch unternommen werden.

Die Ergebnisse der Untersuchungen über die Poly-oxymethylene erlauben nun einen Rückschluss auf die Konstitution anderer hochpolymerer Stoffe. Eine ganze Reihe organischer Verbindungen existieren in der monomeren Form, weiter als di- und trimolekulare Polymerisationsprodukte, die in der Regel in organischen Lösungsmitteln in molekulardisperser Form löslich sind; schliesslich in Form von Hochpolymeren. Diese können nun entweder völlig unlöslich sein — wie z. B. ein hochpolymeres Cyclopentadien oder die Cellulose —, oder kolloidlöslich, wie z. B. Kautschuk, Stärke, das hochpolymere Dimethylketen, der Cyclopentadien-kautschuk. In allen diesen Fällen haben wir einen hohen Polymerisationsgrad anzunehmen. Es ist nun die Aufgabe, in die Bindungsart der Atome in diesen Makromolekeln durch dieselben Methoden einzudringen, durch die man die Konstitution der gewöhnlichen Molekeln aufgeklärt hat. Diese Makromolekeln, die in den Eukolloiden vorkommen, spielen natürlich in der organischen Chemie, entsprechend der Bindefähigkeit des Kohlenstoffes, eine wesentliche Rolle.

Zürich, Chem. Institut der Eidg. Techn. Hochschule, 27. Nov. 1924.

¹⁾ Vgl. *Haber*, B. 55; 1717 (1922).

²⁾ Eine grössere Anzahl dieser Polymerisationsprodukte wird eben im Verein mit einigen Mitarbeitern in derselben Weise untersucht, wie die Poly-oxymethylene.

³⁾ Vgl. *Herzog*, Z. physiol. Ch. 112; 233 (1920).

Versuche mit einem heiss-kalten Quarzrohr

von H. Staudinger und W. Kreis¹⁾.

(11. XII. 24.)

Eine ganze Reihe von Stoffen sind nur bei höherer Temperatur bekannt, bei Abkühlung tritt dagegen Polymerisation ein; ein bekanntes Beispiel dafür ist das Stickstoffdioxyd, ferner S_2 , P_2 . Man kann nun fragen, ob diese bei hoher Temperatur beständigen Gase durch rasches Abkühlen auf niedere Temperatur fest oder flüssig erhalten werden können; die endothermen Modifikationen sollten hier in gleicher Weise zu gewinnen sein, wie das bei hoher Temperatur entstehende endotherme Ozon durch rasches Abschrecken auf die Temperatur der flüssigen Luft isoliert werden kann.

Die ersten Versuche wurden mit Nitrosobenzol ausgeführt, das in Lösung oder bei höherer Temperatur bekanntlich monomolekular ist, wie man an der Farbe leicht erkennen kann; beim Abkühlen tritt Polymerisation zu farblosen, dimeren Produkten ein. Wenn man nun in einem Quarzreagenzrohr geschmolzenes, grünes Nitrosobenzol rasch auf -80° abkühlt, so erhält man eine grüne, feste Masse, die allerdings nicht krystallisiert ist, aber das Monomere in fester Form darstellt. Beim Erwärmen auf -20° bis -30° verschwindet die Farbe unter Bildung des farblosen, dimeren Produktes²⁾.

Wir haben vergeblich versucht, durch rasches Abkühlen des braunen Stickstoffdioxyds auf die Temperatur der flüssigen Luft, das Monomere in fester Form zu erhalten. Hier trat immer sofort Polymerisation zu dem farblosen Stickstofftetroxyd ein; die Polymerisationsgeschwindigkeit ist also hier zu gross.

Interessant war weiter die Frage, ob durch Abkühlung von Tellurdämpfen rotes Tellur erhalten werden könnte; man sollte erwarten, dass diese metalloide Modifikation des Tellurs eher etwas beständiger sei als das gelbe Antimon. Wir brachten deshalb in einer Quarzröhre Tellur zum Verdampfen und kühlten rasch auf die Temperatur der flüssigen Luft ab, erhielten dabei aber nur das bekannte, schwarze Tellur. Die Versuche wurden nicht weiter fortgesetzt, weil wir fanden, dass in dem von uns verwandten Apparat auch durch Abkühlen von Antimondämpfen nicht gelbes, sondern nur graues Antimon erhalten wurde. Trotz günstiger Bedingungen — der raschen Abkühlung unter Verwendung von Vakuum — war eine Polymerisation nicht zu vermeiden³⁾.

¹⁾ Vgl. Diss. von W. Kreis, Zürich 1918, III. Teil, Versuche mit einem heiss-kalten Quarzrohr.

²⁾ Vgl. K. Schaum, A. 308, 38 (1899), der ähnliche Versuche unternommen hat.

³⁾ Über angewandte Apparatur vgl. Kreis, Diss., Zürich 1918; eine durch den elektrischen Strom geheizte Quarzröhre endete in einer Vorlage, die durch flüssige Luft gekühlt war. Die Gase konnten so auf einer Strecke von wenigen Zentimetern von $+1000^\circ$ bis auf -190° abgekühlt werden.

Am wichtigsten war uns die Frage nach der Existenz des S_2 bei tiefer Temperatur. Auf Grund folgender Zusammenstellung konnte man annehmen, dass das S_2 ein tiefblaues Gas ist, das bei -30° siedet, natürlich sollte es ausserordentlich unbeständig sein und sich in stark exothermer Reaktion zu S_8 oder S_x polymerisieren.

| Atomgewicht | Differenz | Siedepunkt | Differenz | Farbe |
|-------------|-----------|---------------|-----------|----------|
| Fl_2 19 | 16,5 | -187° | 153° | hellgelb |
| Cl_2 35,5 | | -34° | | tiefgelb |
| O_2 16 | 16 | -183° | 153° | hellblau |
| S_2 32 | | $-30^\circ ?$ | | tiefblau |

Aber die verschiedensten Versuche in dieser Richtung führten nicht zum Ziel; z. B. konnte in der heiss-kalten Quarzröhre auch beim Arbeiten im Vakuum und beim Abkühlen mit flüssiger Luft nur amorpher Schwefel als Kondensat erhalten werden, keine Spur von blauem Schwefel. Wir versuchten weiter, gekühlten, festen oder flüssigen Schwefelwasserstoff durch einen durch elektrischen Strom zum Glühen gebrachten Draht zu zersetzen und so diese neue Modifikation herzustellen. Aber auch hier hatten wir keinen Erfolg, auch nicht, als wir Schwefelwasserstoffgas hoch erhitzen und dann rasch auf tiefe Temperatur abkühlten. Die Polymerisationsgeschwindigkeit und die damit zusammenhängende Unbeständigkeit des S_2 ist demnach ausserordentlich gross und es müsste wohl viel stärker und rascher gekühlt werden, um die neue Modifikation auszufrieren.

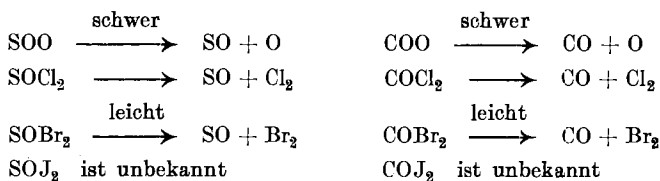
Es wurden weiter Versuche unternommen, um das bisher unbekannte Schwefelmonoxyd SO durch rasches Abkühlen und Ausfrieren zu erhalten. Stellt man das SO bei gewöhnlicher Temperatur her, so zerfällt es bekanntlich unter Schwefelabscheidung in Schwefeldioxyd, erleidet also sehr rasch den gleichen Zerfall, den wir bei dem reaktionsträgen Kohlenoxyd erst bei höherer Temperatur und unter Verwendung von Katalysatoren wahrnehmbar machen können.

Das Schwefelmonoxyd SO sollte ein Gas sein, das ca. zwischen -100° und -120° siedet, wie folgende beide Zusammenstellungen zeigen:

| | Siedepunkt | Differenz | | Siedepunkt |
|--------|---------------|-----------|-------|-------------------------|
| CO_2 | $-78,5^\circ$ | 111,5° | S = S | -30° (geschätzt) |
| CO | -190° | | S = O | $-106^\circ ?$ |
| SO_2 | -10° | 110° | O = O | -183° |
| SO | -120° | | | |

Es ist wenig Aussicht, das SO durch thermische Dissoziation des beständigen Schwefeldioxyds zu erhalten; dagegen sollte Thionylbromid durch Erhitzen leicht in SO und Brom zerfallen, denn wie folgende

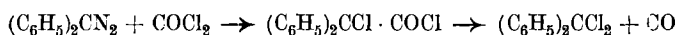
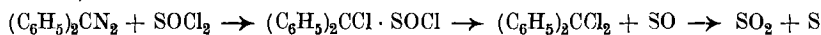
Zusammenstellung zeigt, nimmt sowohl bei den Halogen-Schwefel-, wie bei den Halogen-Kohlenstoff-verbindungen, die Beständigkeit ab, wenn Chlor durch Brom oder Jod ersetzt ist:



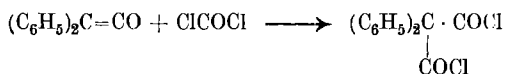
Das Jodphosgen ist wie das Thionyljodid unbekannt. Bei einem Versuch zur Darstellung des letzteren erhielt *Besson*¹⁾ Jod, Schwefel und SO₂, was auf einen primären Zerfall des Thionyljodids in SO und Jod hindeutet.

Erhitzt man Thionylchlorid und -bromid in der heiss-kalten Quarzröhre, ev. im Vakuum, so sollte man vor allem im letzteren Fall das Halogen ausfrieren können, während das gasförmige SO durch seine stark reduzierenden Eigenschaften usw. sich nachweisen lassen müsste. Es gelang aber auch bei starker Kühlung nicht, die unbeständige Verbindung zu erhalten; die Zersetzung des Thionylbromids lieferte ein Gemisch von Brom, Schwefel und SO₂, während beim Thionylchlorid noch Schwefelchlorür als Reaktionsprodukt auftrat²⁾.

Es sei schliesslich erwähnt, dass eine ganze Reihe weiterer Versuche zur Darstellung des SO nicht zum Ziel führten. Z. B. erhält man bei der Einwirkung des Thionylchlorid auf Diphenyl-diazomethan nicht das erwartete Diphenyl-chlorsulfinsäure-chlorid, sondern Diphenyl-chlormethan, Schwefel und SO₂; hier ist also bei tiefer Temperatur ein gleicher Zerfall eingetreten wie bei dem Diphenyl-chloressigsäure-chlorid, nur hat sich das SO zum Unterschied von CO sofort zersetzt³⁾.



Auch bei Einwirkung von Thionylchlorid auf Diphenylketen tritt eine ähnliche Reaktion ein⁴⁾.

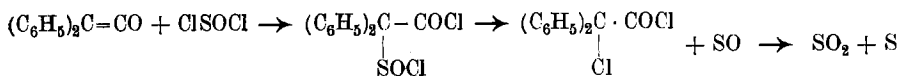


¹⁾ Vgl. *Besson*, C. r. **122**, 320 (1896); B. **29**, Ref. 208 (1896); C. r. **123**, 884 (1896); C. **1897**, I, 12.

²⁾ Merkwürdig ist, dass beim Erhitzen von SO₂ und Thionylchlorid ein stechender Geruch auftrat, der an den des brennenden Schwefels erinnert, aber von dem des SO₂ verschieden ist; möglicherweise bildet sich spurenweise ein niederes Schwefeloxyd. Ähnliche Wahrnehmungen beschreibt *Heumann*, B. **16**, 139 (1883).

³⁾ *Staudinger*, *Anthes* und *Pfenminger*, B. **49**, 1931 (1916).

⁴⁾ *Staudinger*, *Göhling* und *Schöller*, B. **47**, 42 (1914).



SO ist also auch bei gelinden Bedingungen nicht zu erhalten, was der viel grösseren Reaktionsfähigkeit des SO im Vergleich zu dem CO entspricht.

Zürich, Chem. Institut der Eidg. Techn. Hochschule, 5. Dez. 1924.

Die elektrochemische Oxydation der Benzolhomologen. I. m-Xylol

von Fr. Fichter und Jacques Meyer.

(4. XI. 24.)

Als *H. D. Law* und *F. Mollwo Perkin*¹⁾ die elektrochemische Oxydation der Benzolhomologen untersuchten, erhielten sie an Platinanoden in einer Mischung von Kohlenwasserstoff, Aceton und Schwefelsäure als einziges gut charakterisierbares Produkt die entsprechenden Monoaldehyde. *Fr. Fichter* und *Robert Stocker*²⁾ zeigten dann, dass die Oxydationswirkung sich auch auf den Kern wirft unter Erzeugung von Phenolen und Chinonen. Analoge Beobachtungen an Abkömmlingen der aromatischen Kohlenwasserstoffe³⁾ sind seither im hiesigen Laboratorium mehrfach gemacht und verfolgt worden, und die Grundzüge des vielgestaltigen Verlaufs dieser Reaktionen wurden in zusammenfassenden Abhandlungen⁴⁾ geschildert. Doch fehlt noch die genaue Ausarbeitung der einzelnen Beispiele, und einem solchen, dem m-Xylol, ist die vorliegende Untersuchung⁵⁾ gewidmet.

1. m-Xylol in wässrig-schwefelsaurer Emulsion an Bleisuperoxydanoden.

Aus m-Xylol erhielten *H. D. Law* und *F. M. Perkin* m-Toluyaldehyd und ein nicht genau untersuchtes Produkt, das als Dialdehyd betrachtet wurde; sie arbeiteten mit Platinanoden in aceton-schwefelsaurer Lösung.

¹⁾ Faraday 1, 31 (1904); Ch. N. 92, 66 (1905); Soc. 91, 258 (1907); Soc. 93, 1633 (1908); *F. Mollwo Perkin*, Practical Methods of Electrochemistry, London 1905.

²⁾ B. 47, 2003 (1914); vgl. Z. El. Ch. 19, 781 (1913).

³⁾ Isomere Kresole, Helv. 2, 588 (1919); isomere Nitrotoluole, Helv. 3, 395 (1920); isomere Tolunitrile, Helv. 4, 928 (1921); o-Toluolsulfamid, Helv. 5, 60 (1922); isomere Kresol-methyläther, Helv. 7, 803 (1924).

⁴⁾ Bull. Soc. vaudoise Sc. nat. 51, 513 (1917); Z. El. Ch. 27, 487 (1921); Trans. Am. Electrochem. Soc. 45, 107 (1924).

⁵⁾ In der handschriftlichen Originaldissertation von *Jacques Meyer*, Basel 1924, einzusehen in der Anstalt für Anorganische Chemie, sind alle experimentellen Einzelheiten genau beschrieben.

Wir setzten uns zunächst die Durchführung der Oxydation ohne Anwendung von Aceton und unter Ausschluss aller fremden Einflüsse zum Ziel. Dabei zeigte sich bald, dass eine Emulsion von m-Xylol in n. Schwefelsäure zwar bei Zimmertemperatur nicht angegriffen wird, dass sie aber bei ca. 90° an einer Bleisuperoxydanode nachweisbare Ausbeuten an Oxydationsprodukten ergibt.

Zu diesen Versuchen diente ein zylindrischer Bleitopf mit eingeschliffenem, dicht schliessendem Hartbleideckel, der in einer weiten mittleren Bohrung eine isoliert durchgeführte Stopfbüchse trug, während eine seitliche Bohrung einen Rückflusskühler aufnahm. Die innere Wandung des Bleitopfs dient als Anode; sie wird vor jedem Versuch gründlich gereinigt¹⁾ und der Topf, mit verdünnter Schwefelsäure gefüllt, elektrolytisch voroxydiert. Die Kathode, ein kolbenförmiger Zinnstab, steckt in einer 80 cm³ fassenden, mit 5-n. H₂SO₄ beschickten Tonzelle, die so dauerhaft mit dem Zinnstab verbunden ist, dass das Ganze in rasche Drehung versetzt und als wirksamer Rührer benützt werden kann. Der Bleitopf steht in einem Wasserbadthermostaten mit elektrischer Heizung.

Während der Oxydation lässt sich Kohlendioxyd leicht nachweisen. Nach Beendigung des Versuchs wird der gelb bis braun gefärbte Elektrolyt vom überstehenden Xylol getrennt und aus dem letzteren durch Stehenlassen mit einigen Tropfen Natriumbisulfittlösung der m-Toluylaldehyd isoliert; er wurde als gelbliches Phenylhydrazon²⁾ (Smp. 88,5°) gekennzeichnet. Nach der Entfernung des Aldehyds enthielt das Xylol noch eine kleine Menge p-Xylochinon (s. u.).

Die wässrige Lösung ergab bei der Extraktion mit Äther Isophtalsäure, p-Xylochinon und Essigsäure.

Die Hauptmenge der Isophtalsäure krystallisierte aus dem von Äther befreiten Extrakt, der Rest blieb bei der Destillation mit Wasserdampf zurück. Sie wurde aus viel kochendem Wasser umkrystallisiert und bildete federförmige Krystallaggregate. Smp. (im geschlossenen Röhrchen) über 330°. Sublimierbar.

0,2473 gr Subst. gaben 0,5243 gr CO₂ und 0,0823 gr H₂O

| | | |
|--|--------------|---------|
| C ₈ H ₆ O ₄ | Ber. C 57,82 | H 3,64% |
| Gef. „ | 57,84 | „ 3,72% |

Isophtalsäure-methylester (aus dem Silbersalz mit Methyljodid), feine Kryställchen, Smp. 62°³⁾. Wir haben sorgfältig auf Terephtalsäure geprüft (durch das p-Xylochinon aufmerksam gemacht), aber solche nicht feststellen können.

Das p-Xylochinon, durch wiederholte Destillation mit Wasserdampf gereinigt, schmolz bei 124°; mit einem Sammlungspräparat gemischt, zeigte es keine Schmelzpunktserniedrigung. Durch wässrige schweflige Säure wurde es im Druckfläschchen im Wasserbad reduziert zum p-Xylohydrochinon vom Smp. 212°. Um die Entstehung des p-Xylochinons aus dem m-Xylol⁴⁾ zu erklären, muss man entweder annehmen, das m-Xylol habe noch p-Xylol enthalten, oder man muss zu einer im 6. Abschnitt besprochenen Annahme greifen.

Die Essigsäure wurde durch alle qualitativen Reaktionen und durch Analyse ihres Silbersalzes sicher nachgewiesen.

¹⁾ Auf der Drehbank ausgedreht.

²⁾ *E. Bornemann*, B. 17, 1468 (1884); Smp. 91°.

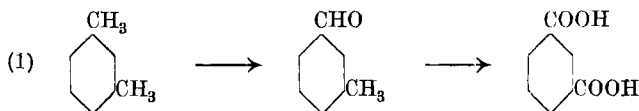
³⁾ *Baeyer*, A. 166, 340 (1873), Smp. 64–65°; B. 31, 1404 (1898), Smp. 67°.

⁴⁾ Das von uns verwendete m-Xylol stammte teils von *C. A. F. Kahlebaum*, teils von *E. de Haën*, und war reinste Handelsware.

Die Ausbeuten sind bei dieser Versuchsanordnung bescheiden. Wir führen den besten von 14 Versuchen an:

Angewandt 43 gr m-Xylol, emulgiert in 450 cm³ n. H₂SO₄. Stromstärke 2 Amp., Stromdichte an der Anode 0,0066 Amp./cm², Strommenge 32 Amp.-Std. = 3 Farad/Mol. Temp. 94°. Zurückgewonnen 23 gr m-Xylol, verbraucht somit 20 gr. Erhalten 0,40 gr m-Toluylaldehyd-n-triumbisulfit entspr. 0,214 gr m-Toluylaldehyd oder 0,94% Stoffausbeute, und 0,87 gr Isophtalsäure oder 2,77% Stoffausbeute. Die Menge des p-Xylochinons ist sehr gering.

Trotz der schlechten Ausbeuten gestattet der Versuch, den Oxydationsverlauf zu skizzieren im Schema (1)



Dabei fällt auf, dass keines der Zwischenglieder zwischen m-Toluylaldehyd und Isophtalsäure isoliert wurde.

Eine Platindrahtnetzanode ergab unter analogen Bedingungen bei 96° 4,0% Stoffausbeute an Aldehyd und 2,3% Stoffausbeute an Isophtalsäure, daneben Essigsäure, aber kein p-Xylochinon.

Anhangsweise sei noch angeführt, dass eine Emulsion von m-Xylol in 0,5-n. Kaliumcarbonatlösung bei 98° nichts lieferte.

2. m-Xylol in Aceton-Schwefelsäure.

Sowohl die höhere Konzentration an m-Xylol, als die geringe aber sicherlich vorhandene Oxydierbarkeit des Acetons wirken depolarisierend auf die Anode, so dass einerseits die Ausbeute an Oxydationsprodukten steigt, andererseits aber die Natur der erhaltenen Stoffe deutlich einen niedrigeren Oxydationsgrad beweist.

Ansatz: 53 gr m-Xylol (0,5 Mol.), 275 cm³ Aceton, 275 cm³ 2-n. H₂SO₄, frisch ausgedrehter und voroxydierter Bleitopf als Anode mit 0,008 Amp./cm², 54 Amp.-Std. oder 4 Farad/Mol.; Zinnrührer als Kathode (ohne Diaphragma), gewöhnliche Temperatur oder lauwarm durch die Stromwärme.

Nach dem Abdestillieren des Acetons (gesondert aus der Acetonschicht und aus der wässrigen Schicht) wird mit Wasserdampf destilliert; das unverbrauchte m-Xylol und m-Toluylaldehyd (I, siehe Schema (2)) gehen über und letzterer wird durch Natriumbisulfitlösung isoliert. Nach seiner Entfernung gab das Xylol an verdünnte Natronlauge etwas as. m-Xylenol (II) ab. Nach dem Abtreiben des Xylols gingen mit dem Wasserdampf einige Flöckchen über, die sich als Dixylenol (III) entpuppten; aus dem überdestillierten Wasser aber liessen sich mit Äther zwei isomere Toluylsäuren extrahieren, von denen die schwerer lösliche p-Toluylsäure (IV) vom Smp. 179° völlig rein, die leichter lösliche und oft ölig ausfallende m-Toluylsäure (V) nicht gänzlich frei vom Isomeren erhalten wurde. Die Bildung der m-Toluylsäure ist leicht verständlich; für die p-Toluylsäure ist wohl der p-Xylo Gehalt des m-Xylols verantwortlich. Nach Beendigung der Destillation

mit Wasserdampf trennt man die dunkle wässrige Lösung im Kolben vom reichlich vorhandenen braunen spröden Harz; aus der Lösung extrahiert Äther Isophtalsäure (VI), p-Xylochinon (VII) und Toluchinon (VIII).

Identifizierungen:

1. m-Toluylaldehyd-phenylhydrazon, Smp. 88°.

0,2020 gr Subst. gaben 23,2 cm³ N₂ (12°, 744 mm)

C₁₄H₁₄N₂ Ber. N 13,33%
Gef. „ 13,28%

2. Tribrom-xylolol (1,3-Dimethyl-2,5,6-tribrom-phenol-4), aus dem Xylolol mit Brom, aus Eisessig umkrystallisiert, weisse Nadeln, Smp. 179°¹⁾.

3. Dixylolol, aus wässrigem Alkohol umkrystallisiert, lange weisse Nadeln, Smp. 137°, löslich in Natronlauge und Natriumcarbonatlösung, in Wasser sehr schwer; die alkoholische Lösung färbt sich mit Ferrichlorid schwach olivgrün

0,2033 gr Subst. gaben 0,5912 gr CO₂ und 0,1458 gr H₂O

C₁₆H₁₆O₂ Ber. C 79,30 H 7,49%
Gef. „ 79,33 „ 8,03%

Das Biphenol stimmt in allen Punkten mit dem von *E. Bamberger*²⁾ durch Umlagerung von 2,4-Dimethyl-chinol erhaltenen Dixylolol überein.

4. Das Gemisch der Toluylsäuren wurde durch Krystallisation aus Benzol vorläufig geschieden, dann jede Fraktion in das Bariumsalz verwandelt, und aus den umkrystallisierten Salzen die Säuren wieder in Freiheit gesetzt.

Fraktion I. Freie Säure, Smp. 179°; p-Toluylsäure schmilzt nach der Literatur³⁾ bei 180°. Bariumsalz⁴⁾ 0,2776 gr Subst. gaben 0,1470 gr BaSO₄

0,2046 gr Subst. verloren bei 150° 0,0171 gr H₂O

(C₈H₇O₂)₂Ba + 2 H₂O Ber. Ba 30,97 H₂O 8,12%
Gef. „ 31,16 „ 8,01%

Fraktion II. Freie Säure, Smp. 109°, hat Neigung ölig auszufallen; m-Toluylsäure schmilzt nach der Literatur⁵⁾ bei 110,5°.

Bariumsalz 0,4478 gr Subst. gaben 0,2365 gr BaSO₄

0,4314 gr Subst. verloren bei 150° 0,0349 gr H₂O

(C₈H₇O₂)₂Ba + 2 H₂O Ber. Ba 30,97 H₂O 8,12%
Gef. „ 31,08 „ 8,01%

5. Die Isophtalsäure wurde identifiziert wie in Abschnitt 1.

6. Das p-Xylochinon wurde identifiziert durch Umwandlung in das Xylohydrochinon (Smp. 210° statt 212°).

7. Das Toluchinon wird durch Brom übergeführt in Tribrom-toluchinon, goldgelbe Blättchen aus Alkohol, Smp. 232°⁶⁾.

0,1030 gr Subst. gaben 0,1599 gr AgBr

C₇H₅O₂Br₃ Ber. Br 66,83% Gef. Br 66,07%

Die Ausbeuten an krystallisierbaren Produkten sind klein; um sie einigermaßen zuverlässig zu bestimmen, wurden vier gleiche Ver-

¹⁾ *O. Jacobsen*, B. 11, 25 (1878).

²⁾ *E. Bamberger* und *Jos. Brun*, B. 40, 1951 (1907); *E. Bamberger* und *E. Reber*, B. 46, 789 (1913).

³⁾ *H. Fischli*, B. 12, 615 (1879).

⁴⁾ *K. Buchka* und *P. H. Irish*, B. 20, 1764 (1887).

⁵⁾ *O. Jacobsen*, B. 14, 2349 (1881).

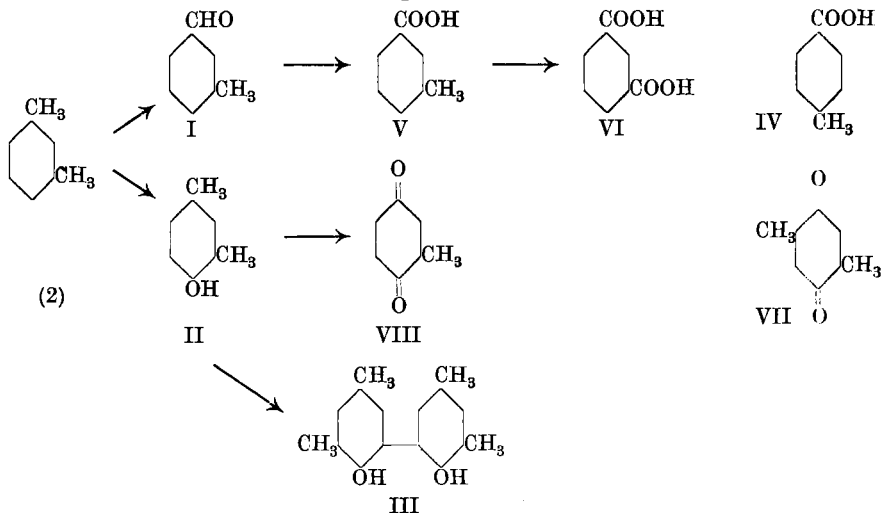
⁶⁾ *F. Canzoneri* und *G. Spica*, G. 12, 469 (1882), Smp. 235°.

suche zusammen aufgearbeitet. Von 212 gr Xylol wurden 112' zurückgewonnen, also waren 100 gr verbraucht; entstanden sind:

| | | |
|------------------------|--------------------|-------|
| m-Toluylaldehyd | 5,8 gr | 5,1% |
| Xylenol | 2,4 gr | 2,2% |
| Dixylenol | Spur ¹⁾ | — |
| Toluylsäuren | 3,2 gr | 2,5% |
| Isophtalsäure | 0,5 gr | 0,32% |
| Chinone (Xylo-, Tolu-) | 0,7 gr | 0,55% |
| | | 10,67 |

Die weitaus grösste Menge entfällt auf das Harz, von dem 55 gr erhalten wurden. Da es in Alkali löslich ist, so dürfte es sich um Kondensationsprodukte aus Xylenol (Bixylenol-äther? oder unter Mitwirkung von Aceton entstanden?) handeln; die prozentuale Ausbeute berechnet sich dann zu 48,2%, und die Gesamtausbeute zu 58,9%. Die fehlenden 41% Xylol sind als solches verflüchtigt, oder als Kohlendioxyd entwichen, oder als in Äther schwerer lösliche Abbauprodukte (zweibasische Fettsäuren) in der Mutterlauge geblieben.

Das Oxydationsschema für den Versuch in Aceton-Schwefelsäure lautet ohne Einbeziehung von p-Xylochinon, p-Toluylsäure und Harz:



Es umfasst im Gegensatz zum Schema (1) in wässrig-schwefelsaurer Emulsion zwei Hauptrichtungen, die als Seitenkettenoxydation und Kernoxydation gekennzeichnet werden können.

3. Die Seitenkettenoxydation.

Warum kann man nur in aceton-schwefelsaurer Lösung die Zwischenstufe Toluylsäure fassen²⁾, nicht aber in wässrig-schwefelsaurer Emulsion?

¹⁾ Ausbeute wechselnd, im günstigsten Fall (ohne Ausdrehen des Bleitopfs und mit Bleirührer) 0,1 gr aus 53 gr angewandtem m-Xylol.

²⁾ Die bei der Oxydation von m-Xylol im lebenden Organismus gebildet wird, E. Abderhalden, Lehrb. d. physiol. Chemie, III. Aufl., 2, 985 (1915).

m-Toluylaldehyd¹⁾ (4,8 gr angewandt, 3,8 gr verbraucht) selbst gibt bei elektrochemischer Oxydation in wässrig-schwefelsaurer Emulsion bei 95° an Bleidioxidanoden mit Diaphragma m-Toluylsäure (1,65 gr = 38,4%) und Isophtalsäure (0,06 gr = 1%), erleidet aber gleichzeitig sehr starken Abbau, was durch die schlechte Ausbeute und durch das Auftreten von Essigsäure bewiesen wird. Man darf wohl annehmen, dass hier wie bei der elektrochemischen Oxydation des Benzaldehydes²⁾ Peroxybildung eintritt, welche bei Abwesenheit jeder Hemmung (überschüssiger Aldehyd oder Aceton) das Endprodukt Isophtalsäure und völligen Abbau begünstigt. Dieselben Verhältnisse beherrschen den Verlauf der Oxydation vom m-Xylol in wässrig-schwefelsaurer Emulsion.

Ein Versuch der elektrochemischen Oxydation einer Lösung von 17,6 gr m-Xylol in 70 cm³ Eisessig und 5 cm³ konz. Schwefelsäure bei 20—25° mit 0,007 Amp./cm² an der Platindrahtnetzanode gab mit 2 Farad/Mol. 9% Ausbeute an m-Toluylaldehyd, neben viel Harz; damit ist die beste Ausbeute an m-Toluylaldehyd erreicht worden.

4. Die Kernoxydation. Dixylenol.

Das Auftreten von as. m-Xylenol (II) veranlasste uns zu elektrochemischen Oxydationsversuchen mit diesem Phenol, und dabei konnten wir mehrere wichtige Beobachtungen anstellen.

50 gr as. m-Xylenol wurden in 600 cm³ n. H₂SO₄ mit Hilfe einer Zinnrührerkathode emulgiert und in der Bleitopfanode mit 0,00875 Amp./cm² und mit 2 Farad/Mol. bei Zimmertemperatur elektrolysiert. Das Xylenol erschien bald braun und zähflüssig; es wurde am Schluss des Versuchs mit Äther extrahiert und bei 10 mm Druck fraktioniert. 23 gr wurden unverändert zurückgewonnen; 9 gr siedeten zwischen 180 und 210°, erstarrten schon im Rohr des Destillationskolbens, und verwandelten sich durch Umkrystallisieren aus Alkohol in lange weisse seidenglänzende Nadeln vom Smp. 137,5°, die mit dem im Abschnitt 2 beschriebenen Dixylenol völlig identisch sind; 8,5 gr gingen zwischen 250 und 300° als zähes braunes Harz über, und 4,5 gr blieben als undestillierbarer Rückstand.

Nicht weniger als ein Drittel des oxydierten as. m-Xylenols (27 gr) ist also in Dixylenol umgewandelt worden, allerdings nicht ohne gleichzeitige reichliche Bildung höhermolekularer Produkte, wie wir sie in andern Fällen³⁾ ebenfalls beobachtet haben; die Nebenprodukte entstehen möglicherweise zum Teil auf einem im Abschnitt 5 zu besprechenden Wege. Die verhältnismässig gute Ausbeute an Dixylenol ist durch die günstige Verteilung der Methylgruppen im as. m-Xylenol bedingt.

¹⁾ Am bequemsten darstellbar aus m-Xylol mit Chromylchlorid, *A. Etard*, Ann. chim. et physique [5] **22**, 218 (1881); *E. Bornemann*, B. **17**, 1463 (1884); *H. D. Law* und *F. M. Perkin*, Soc. **91**, 258 (1907). Die Ausbeute bleibt auch bei dieser chem. Darstellung niedrig und erreicht kaum 20% der Theorie.

²⁾ Helv. **3**, 22 (1920).

³⁾ Bei Phenol selbst, Bl. [4] **19**, 281 (1916); bei o- und p-Kresol, Helv. **2**, 595 (1919); bei Guajakol, Veratrol und Resorcin-monomethyläther, Helv. **7**, 138 ff. (1924); bei den drei Kresol-methyläthern, Helv. **7** 803 ff. (1924).

Das Dixylenol (III) ist durch die neue Darstellungsmethode zu einem leicht zugänglichen Körper geworden, während es *E. Bamberger*¹⁾ nur in kleiner Menge bei der Einwirkung von alkoholischer Schwefelsäure auf 2,4-Dimethyl-chinol erhalten hatte. Wir haben unser Material zur Darstellung von zwei Derivaten benützt.

Dixylenol 0,1500 gr Subst. gaben 0,4354 gr CO₂ und 0,1022 gr H₂O
0,0825 gr Subst., 1,6707 gr Campher (*K. Rast*²⁾), Schmelzpunkts-
erniedrigung 7,7°.

| | | | |
|--|--------------|---------|------------------|
| C ₁₆ H ₁₆ O ₂ | Ber. C 79,30 | H 7,49% | Mol.-Gew. 242,14 |
| | Gef. „ 79,19 | „ 7,62% | „ 234,1 |

Dixylenol-diacetat, dargestellt durch Erwärmen mit Essigsäure-anhydrid und Natriumacetat im Wasserbad, krystallisiert aus wässrigem Alkohol (1 : 1), schmilzt bei 109,5°, ist leicht löslich in Äther, Aceton, Benzol, Tetrachlorkohlenstoff und Chloroform, etwas schwerer in Eisessig, schwer in kaltem Alkohol, unlöslich in Wasser.

0,1804 gr Subst. gaben 0,4877 gr CO₂ und 0,1074 gr H₂O
0,0578 gr Subst., 1,0684 gr Campher, Schmelzpunktserniedrigung 5,9°.

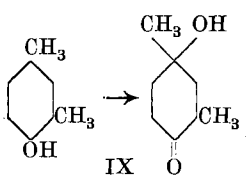
| | | | |
|--|--------------|---------|------------------|
| C ₂₀ H ₂₂ O ₄ | Ber. C 73,59 | H 6,80% | Mol.-Gew. 326,18 |
| | Gef. „ 73,75 | „ 6,66% | „ 334,7 |

Dixylenol-monomethyläther, dargestellt mit Dimethylsulfat in alkalischer Lösung, krystallisiert in weissen Blättchen aus einer Mischung gleicher Teile Alkohol und Wasser und schmilzt bei 88°. Leicht löslich in Aceton, Benzol, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, schwerer in kaltem Alkohol und Eisessig.

0,1845 gr Subst. gaben 0,5388 gr CO₂ und 0,1268 gr H₂O
0,2982 gr Subst. gaben nach *Zeisel* 0,2756 gr AgJ
0,0660 gr Subst., 0,6236 gr Campher, Schmelzpunktserniedrigung 14,3°
C₁₇H₂₀O₂ Ber. C 79,65 H 7,87 CH₃O 12,11% Mol.-Gew. 256,16
Gef. „ 79,67 „ 7,69 „ 12,21% „ 270,4

5. Nachweis der Bildung von 2,4-Dimethyl-chinol bei der elektrochemischen Oxydation von *as. m-Xylenol*.

Der Weg, auf welchem *Bamberger* das Dixylenol entdeckt hat, führte uns zur Vermutung, auch im vorliegenden Falle entstehe das



Dixylenol durch Umlagerung aus 2,4-Dimethyl-chinol (IX), und damit zum Versuch, ob *as. m-Xylenol* sich elektrochemisch zum entsprechenden Chinol oxydieren lasse. Dies ist nun in der Tat geglückt, wodurch ein neuer, elektrochemischer Weg zur Darstellung von Chinolen eröffnet ist³⁾;

die Reaktion beruht wieder auf der intensiven Wirkung anodischer Oxydation, die aus den Phenolen *p*-Chinone, und, wenn dies wegen der Besetzung der *p*-Stelle nicht geht, Chinole erzeugt.

6,1 gr *as. m-Xylenol*, gelöst und emulgiert in 300 cm³ n. H₂SO₄, wurden im voroxydierten Bleitopf mit 0,0066 Amp./cm² bei 20–25° und mit 2,5 Farad/Mol. behandelt, während die Zinnkathode in einer Tonzelle als Rührer wirkte. Der Unterschied gegenüber den bisherigen Versuchen beruht in der Anwendung eines Diaphragmas, in der grösseren

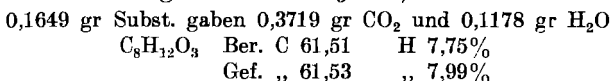
¹⁾ B. 40, 1952 (1907).

²⁾ B. 55, 1051 (1922); Bestimmung ausgeführt von Hrn. *P. Müller*.

³⁾ Analog zu der von *E. Bamberger* entdeckten Bildung der Chinole aus *p*-alkylierten Phenolen mit Sulfomonopersäure. B. 35, 1426 (1902); B. 36, 2028 (1903).

nung des Xylenols und endlich in der Aufarbeitung, indem zuerst mit nur gerade notwendigen Menge Äther das Gemisch von Xylenol, Dixylenol und höher molekularen Phenolen herausgeholt und dann der Lösung durch 15-maliges gründliches Mithütern mit Äther das schwer extrahierbare Chinol entzogen wurde.

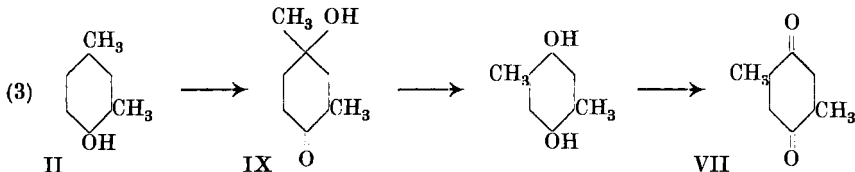
Aus dem ersten Ätherextrakt gewannen wir (aus 5 Versuchen zusammen) 9,0 gr unverändertes Xylenol, 5,2 gr Dixylenol und 6,0 gr hochmolekularen Rückstand; aus dem zweiten Extrakt ein gelbes Öl (0,5 gr), das beim Reiben mit dem Glasstab krystallinisch erstarrte, und das nach der Reinigung mit Tierkohle beim Animpfen in prächtigen farblosen prismatischen Tafeln krystallisierte. Das erhaltene 2,4-Dimethyl-chinol-hydrat schmolz bei 54° und stimmte in jeder Beziehung mit den Angaben *Bamberger's*¹⁾ überein.



Zweifellos entsteht das Chinol vorübergehend jedesmal bei der elektrochemischen Oxydation von *as. m*-Xylenol mit Diaphragma, nur wurde es bei früheren Versuchen wegen der Schwierigkeit der Extraktion mit Äther zunächst übersehen; in der Wärme aber geht es in andere Verbindungen über, da 2,4-Dimethyl-chinol sich mit Säuren wie alle Chinole sehr leicht umlagert. Die reichliche Harzbildung ist vielleicht darauf zurückzuführen. Für die Erklärung der Entstehung des Dixylenols dürfte aber die einfachere Annahme der direkten Bildung aus Xylenol vorzuziehen sein.

6. Elektrochemischer Übergang von der *m*-Xylol- zur *p*-Xylolreihe.

Die Entdeckung, dass *as. m*-Xylenol an der Anode teilweise zu 2,4-Dimethyl-chinol oxydiert wird, eröffnet endlich eine ganz neue Perspektive zur Erklärung des bei der elektrochemischen Oxydation von *m*-Xylol auftretenden *p*-Xylochinons. Denn durch Umlagerung von 2,4-Dimethyl-chinol (IX) mit warmer Säure entsteht *p*-Xylohydrochinon²⁾, dessen Übergang in *p*-Xylochinon (VII) im Anodenraum leicht verständlich ist:



Um auch diese Möglichkeit experimentell zu prüfen, stellten wir uns zunächst völlig reines *as. m*-Xylenol dar. Zu diesem Zweck wurde reinstes käufliches *as. m*-Xylidin acetyliert³⁾, das Acet-xylidid aus Benzol und aus Alkohol umkrystallisiert (Smp. 129°), dann durch

¹⁾ *E. Bamberger* und *F. Brady*, B. **33**, 3650 (1900).

²⁾ *E. Bamberger* und *F. Brady*, B. **33**, 3653 (1900).

³⁾ *E. Noeltling* und *S. Forel*, B. **18**, 2677 (1885).

Kochen mit 50-proz. Schwefelsäure entacetyliert und die Base Destillation im Vakuum gereinigt (Sdp. $94,5^{\circ}$ unter 9 mm). Das gewonnene *as. m*-Xylidin gab, mit Chromsäure nach *Noelting-Baumann*¹⁾ oxydiert, nur Toluchinon vom Smp. 68° (kein *p*-chinon²⁾). Es wurde durch Diazotieren in *as. m*-Xylenol umgewandelt. 5,35 gr des letzteren gaben, mit dem vierfachen Gewicht Brom behandelt, 14,2 gr schneeweisse Nadelchen von reinem *as. Tribromxylenol*³⁾ vom Smp. $178,5^{\circ}$, was einer Ausbeute von 90,2% entspricht. Da das Tribromderivat des als Verunreinigung zu fürchtenden Xylenols⁴⁾ etwas niedriger schmilzt und den Smp. herabgedrückt hätte, so dürfte diese Probe als genügender Beweis der völligen Reinheit des vorliegenden *as. m*-Xylenols zu betrachten sein; wir wollen aber vorsichtshalber nur den Schluss ziehen, dass unser Präparat mindestens 90,2% Metaderivat enthielt.

1 gr reines *as. m*-Xylenol wird in 400 cm³ *n. H*₂SO₄ gelöst und im voroxydierten Bleitopf mit 0,006 Amp./cm² bei 90° mit 90 Amp.-Min elektrolysiert, während eine Zinnrührerkathode mit Tonzelle, beschickt mit 5-n. H₂SO₄, die Durchmischung besorgte, und ein auf dem dicht schliessenden Deckel sitzender Rückflusskühler die Verflüchtigung verhinderte. Nach Beendigung des Versuchs wird der Inhalt des Bleitopfs unter Zusatz von 10 gr Ferrichlorid der Destillation mit Wasserdampf unterworfen; unterlässt man den Ferrichloridzusatz, so geht nur wenig Chinon über, da am Schluss der Elektrolyse der Hauptsache nach *p*-Xylohydrochinon vorliegt. Anfänglich setzt sich das gelbe Chinon im Kühler ab; sobald auch das übergehende Wasser keine Gelbfärbung mehr zeigt, wird die Destillation unterbrochen, das Destillat mit Äther extrahiert und das erhaltene *p*-Xylochinon auf Ton getrocknet; es schmilzt dann bei 120 — 123° , und nach Sublimation bei 124° . Im Druckfläschchen mit wässriger schwefliger Säure im Wasserbad reduziert gab es *p*-Xylohydrochinon vom Smp. 212° . Die Ausbeute an *p*-Xylochinon erreicht unter den günstigsten, durch mehrere Versuchsreihen ausprobierten Bedingungen 0,28 gr aus 1 gr *m*-Xylenol, oder also 25,1% des theoretischen möglichen Wertes. Da das verwendete *m*-Xylenol mindestens 90,2% Reingehalt aufweist, so ist die Umlagerung von der *m*- in die *p*-Reihe damit sicher erwiesen.

Hr. Prof. *Rupe* hatte die Freundlichkeit, vorliegenden Versuch in seinem Laboratorium durch Hrn. cand. phil. II *W. Kern* nachprüfen zu lassen, wofür wir ihm den besten Dank aussprechen. Die Kontrolle hat unsere Ergebnisse völlig bestätigt.

Das bei der elektrochemischen Oxydation von *m*-Xylol stets beobachtete *p*-Xylochinon kann selbstverständlich aus dem verun-

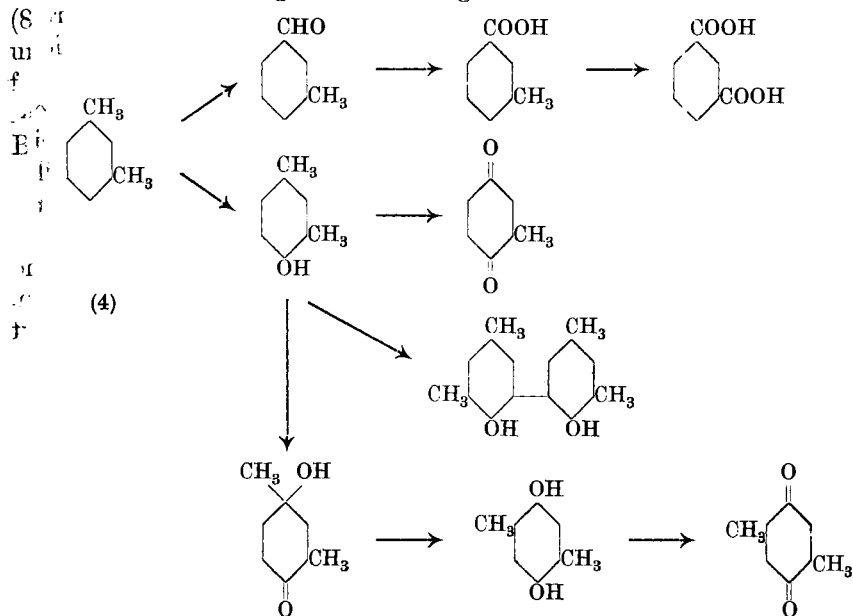
¹⁾ B. 18, 1151 (1885).

²⁾ E. *Noelting* und S. *Forel*, B. 18, 2674 (1885).

³⁾ O. *Jacobsen*, B. 11, 25 (1878) gibt für Tribrom-*m*-xylenol an: weisse Nadeln vom Smp. 179° , S. 27 für Tribrom-*p*-xylenol intensiv goldgelbe Nadeln vom Smp. 175° .

⁴⁾ K. *Auwers* und H. *Ercklentz*, A. 302, 114 (1898) finden im Gegensatz zu *Jacobsen* für Tribrom-*p*-xylenol weisse Nadeln, Smp. 177 — 178° .

Verdünnen der p-Xylol stammen, wie die p-Toluylsäure; es ist aber sehr denkbar, dass es sich aus dem ersten Kernoxydationsprodukt Ausceylenol auf dem geschilderten Wege nach Schema (3) bildet, das das Gesamtschema (4) der bei der anodischen Oxydation des saols unter den verschiedenen Versuchsbedingungen auftretenden hunkte sich nun folgendermassen gestaltet:



Die reichliche Ausbeute an einstweilen undefiniertem „Harz“ bei den Versuchen in Aceton-Schwefelsäure oder mit Xylenol ist dabei noch nicht berücksichtigt.

So zeigt sich, dass die elektrochemische Oxydation des m-Xylols eine viel grössere Mannigfaltigkeit von Produkten liefert, als die ersten Bearbeiter *H. D. Law* und *F. M. Perkin*¹⁾ vermuteten, und dass namentlich die Hydroxylierung des Kerns zu interessanten Ergebnissen, speziell zu einer elektrochemischen Darstellung der Chinole, führt.

Basel, Anstalt für Anorganische Chemie, August 1924.

¹⁾ Ob ihr sog. „Dialdehyd“ zusammenfällt mit einem der von uns nachgewiesenen Produkte, wagen wir nicht zu entscheiden.

Liste bibliographique
des travaux de chimie faits en Suisse
1924.

Août.

194. *Abouchy (Faik)*. Phénylène-diamines biphénylées et la couleur de leurs produits d'oxydation. Thèse. Lausanne (Prof. Piccard).
195. *Baechler (L.)*. Aus der harnanalytischen Praxis. Basel. — Schw. Ap.-Z. **62**, 489.
196. *Baur (Emil)*. Der Chemismus der Photolyse von Uranyloxalat. Zürich. Physik.-chem. Lab. der Techn. Hochschule. — Z. physikal. Ch. **111**, 315.
197. *Berthoud (Alfred)*. The new theories of matter and the atom (London). Neuchâtel.
198. *Brun (Albert)*. Quelques recherches sur le volcanisme. L'évolution des oxydes de fer. Genève. — Arch. Gen. **1924**, 244.
199. *Büchi (Paul F.)*. Die Quantenempfindlichkeit der Uranyloxalatphotolyse. Zürich. Physikal. Lab. der Techn. Hochschule. — Z. physikal. Ch. **111**, 269 und Prom.-Arbeit T. H. Zürich (Prof. Baur).
200. *Castille (A.) et Henri (Victor)*. Méthodes de purification des solvants organiques: alcool, éther, hexane. Zurich. Inst. de ch. physique de l'Univ. — Bull. Soc. chim. biol. **6**, 299.
201. *Dhéré (Ch.), Schneider (A.) et Bom (Th. van der)*. Détermination photographique des spectres de fluorescence de l'hématoporphyrine dans divers solvants. Fribourg. — C. r. **179**, 351.
202. *Elser (E.)*. Maltose im Bienenhonig. Liebefeld bei Bern. Schweiz. milchwirtschaftl. Anstalt. — Mitt. **15**, 92.
203. *Herzfeld (E.) und Haemmerli (A.)*. Die Galle im Stoffwechsel. Eine neue quantitative Gallensäure-Bestimmungsmethode. Zürich. Med. Klinik der Univ. — Schw. med. Wochenschrift **54**, 141.
204. *Jungkunz (Rob.)*. Nachweis und Bestimmung von Boraten in Seifen und Waschpulvern. Basel. — Seifensieder-Ztg. **51**, 349.
205. *Jungkunz (Rob.)*. Über ein kalorimetrisches Verfahren zum Nachweis und zur Bestimmung des aktiven Sauerstoffs in sauerstoffentwickelnden Salzen und Waschmitteln. Basel. — Seifensieder-Ztg. **51**, 463.
206. *Kürthy (L.)*. Chemische und physiologische Untersuchungen über Wismut. Über die Ausscheidung intramuskulär und subkutan verabreichten Wismuts. Basel. Physiol.-chem. Anstalt der Univ. — Bioch. Z. **150**, 173.
207. *Müller (Wilhelm)*. Anwendung der Bang'schen Mikro-Chlorbestimmungsmethode auf Milch. Bern. Lab. des Gesundheitsamtes. — Mitt. **15**, 89.
208. *Neergaard (K. v.)*. Zur Umkehr der Hofmeister'schen Ionenreihen bei der Quellungs-volumetrie pulverförmiger Kolloidgemische. Zürich. Dermatol. Univ.-Klinik. — Koll. Z. **35**, 111.
209. *Reutter (L.)*. Du peyolt comme drogue sensorielle. — Schw. Ap.-Z. **62**, 441.
210. *Reutter (L.)*. D'une nouvelle méthode d'analyse des graisses et des huiles végétales. — Schweiz. Ap.-Z. **62**, 486.
211. *Roessli (Armin)*. Studien über die Entgasung und die Reaktionsfähigkeit verkokter Brennstoffe. Prom.-Arbeit T. H. Zürich (Dr. Schlaepfer).
212. *Rosenthaler (L.)*. Zur Wertbestimmung des schwarzen Senfs. Bern. — Schw. Ap.-Z. **62**, 508, 519.
213. *Schinz (Hans)*. Zur Kenntnis der Abietinsäure. Prom.-Arbeit T. H. Zürich (Prof. Ruzicka).
214. *Slooten (Petrus Johannes von)*. Beitrag zur Konstitutionserklärung der Eiweisskörper. Diss. Univ. Zürich (Prof. Karrer).

215. *Steiner (Pierre)*. Etude spectrographique des alcaloïdes végétaux. L'absorption des rayons ultra-violetes par les alcaloïdes des classes de l'isoquinoléine et de la morphine. Zürich. Instituts de ch. physique et de méd. légale de l'Univ. — Bull. Soc. chim. biol. **6**, 231.
216. *Treadwell (F. P.)*. Manuel de chimie analytique (Paris). Zurich.
217. *Walter (Emil)*. Die Absorptionsbandenspektren von Gasen und Dämpfen. Diss. Univ. Zürich (Prof. Henri).
218. *Weber (Friedrich)*. Zur Kenntnis des Crotons. Diss. Univ. Zürich (Prof. Karrer).
219. *Widmer (Angela)*. Zur Kenntnis der Umwandlungen der Zucker. Diss. Univ. Zürich (Prof. Karrer).

Septembre.

220. *Arragon (Ch.)*. Recherche et dosage micro-chimique des éléments de germes et de coques dans les cacao's. Lausanne. Lab. cantonal. — Mitt. **15**, 219.
221. *Arragon (Ch.)*. Causes d'erreur dans l'appréciation des poudres boulangères. Lausanne. Lab. cantonal. — Mitt. **15**, 221.
222. *Baerle (Alexander van)*. Azin-, Oxazin- und Thiazin-Synthesen in der Naphtalinreihe. Diss. Lausanne (Prof. Kehrmann).
223. *Balavoine (P.)*. Une réaction colorée du cidre. Genève, Lab. cantonal. — Mitt. **15**, 216.
224. *Baur (Emil)*. Über das einseitige Gleichgewicht. Zürich. Physikal.-chem. Inst. der Techn. Hochschule. — Z. physikal. Ch. **112**, 199.
225. *Büchi (Paul F.)*. Zur Bestimmung von Diffusionspotentialen. Zürich. Inst. f. physikal. Ch. der Techn. Hochschule. — Z. El. Ch. **30**, 443.
226. *Buffat (Charles)*. Quelques matières colorantes dérivées du dibiphénylène-éthène. Remarques sur l'influence stérique dans le groupe des oxazines. Thèse. Lausanne (Prof. Kehrmann).
227. *Cordone (Benjamin)*. Contribution à l'étude des quinone-imones. Thèse. Lausanne (Prof. Kehrmann).
228. *Fellenberg (Th. von)*. Über den Nachweis der Ranzigkeit von Fetten und Ölen. Bern. Lab. des Gesundheitsamtes. — Mitt. **15**, 198.
229. *Gessner (Hermann)*. Über einige Alterungserscheinungen an Vanadinpentoxydsolen. Zürich. — Kolloidchem. Beihefte **19**, 213, und Prom.-Arbeit T. H. Zürich (Prof. Wiegner).
230. *Hasler (A. W.)*. Über die quantitativen Isomerieverhältnisse bei der Sulfurierung und nachträglichen Nitrierung des Naphtalins. Zürich. Chem. Abt. der Techn. Hochschule. — Vierteljahrsschr. Naturf. Ges. Zürich **69**, 1.
231. *Herzfeld (E.)*. Einfache Methoden zur Bestimmung von Eiweiss, Zucker und Aceton. Zürich. Med.-chem. Inst. der Univ.-Klinik. — Schw. med. Wochenschrift **54**, 496.
232. *Laar (J. J. van)*. Einiges über die Theorie der starken Elektrolyte und ihre Geschichte. Tavel sur Clarens. — Z. anorg. Ch. **139**, 108.
233. *Müller (Wilhelm)*. Fettbestimmung in Würsten nach dem acid-butyrometrischen Verfahren. Bern. Lab. des Gesundheitsamtes. — Mitt. **15**, 203.
234. *Niggli (Paul)*. Die Molekularrefraktion isomorpher Krystallverbindungen. Zürich. Techn. Hochschule. — Z. Kryst. **60**, 249.
235. *Reverdin (Frédéric)*. Résumé de recherches sur la nitration des dérivés des p- et m-aminophénols. Genève. Lab. de ch. org. de l'Univ. — Bl. 4] **35**, 1168.
236. *Rosenthaler (L.)*. Kleine mikrochemische Beiträge. Nachweis von Cu. Bern. — Mikrochemie **2**, 121.
237. *Schnauder (Otto)*. Recherches sur la préparation des dérivés sulfoniques et nitrés à partir des sels organo-magnésiens. Thèse. Genève (Dr. Cherbulez).
238. *Schweizer (Charles)*. La question de la recherche de levure de bière dans la levure pressée. Berne. Serv. féd. de l'hygiène publique. — Mitt. **15**, 211.
239. *Stärkle (Max)*. Die Methylketone im oxydativen Abbau einiger Triglyceride (bezw. Fettsäuren) durch Schimmelpilze. Zürich. — Bioch. Z. **151**, 371 und Prom.-Arbeit T. H. Zürich (Prof. Fierz).
240. *Wanner (Erich)*. Farbstoffe aus Aminoazobenzol und seinen Substitutionsprodukten. Qualitativ-spektroskopische Untersuchung des Einflusses von Methyl- und Sulfogruppen, sowie anderer Substituenten auf die Farbe. Prom.-Arbeit T. H. Zürich (Prof. Fierz).

241. *Wanner (Eugène)*. Recherches sur la formation de l'oxyde d'azote et de l'ozone au moyen des décharges électriques. Thèse. Genève (Prof. Briner).
242. *Widmer (Eugen)*. Über die 1,5-Naphtalindisulfosäure und ihre Salze und die Molekularrefractionen isomorpher Verbindungen. Zürich. — Z. kryst. **60**, 181 und Prom.-Arbeit T. H. Zürich (Prof. Niggli).
243. *Widmer (Rose)*. Zur Kenntnis des türkischen Tannins. Diss. Univ. Zürich (Prof. Karrer).
244. *Wunderly (Karl)*. Über die Hydrolyse der Aminosäuren durch Kohle. Zürich. Physikal-chem. Inst. der Techn. Hochschule. — Z. physikal. Ch. **112**, 175, und Prom.-Arbeit T. H. Zürich (Prof. Baur).

Octobre.

245. *Baur (Emil) und Perret (A.)*. Über die Einwirkung von Licht auf gelöste Silber-salze in Gegenwart von Zinkoxyd. Zürich. Physikal-chem. Lab. der Techn. Hochschule. — Helv. **7**, 910.
246. *Berthoud (A.) et Bellenot (H.)*. Contribution à l'étude de la photochimie des halogènes. Action de la lumière sur les réactions du brome ou de l'iode avec l'oxalate de potassium. Neuchâtel. Lab. de ch. physique de l'Univ. — J. chim. phys. **21**, 308.
247. *Bistrzycki (A.) und Traub (Alfons)*. Schwefel als Brückenatom im Mittelring einiger Anthracenabkömmlinge. Freiburg. I. Chem. Lab. der Univ. — Helv. **7**, 935.
248. *Cordone (Benjamin)*. Sur la couleur des quinone-imines simples et de leurs sels. Quelques nouvelles quinone-imines et remarques sur leur stabilité. Lausanne. Lab. de ch. org. de l'Univ. — Helv. **7**, 956.
249. *Duboux (Marcel)*. Inversion du sucre et détermination de la concentration en ions hydrogène. Lausanne. Lab. de ch. physique de l'Univ. — Helv. **7**, 849.
250. *Duboux (M.) et Tsamados (D.)*. Dissociation de quelques acides organiques dissous dans des mélanges d'eau et d'alcool éthylique. Lausanne. Lab. de ch. physique de l'Univ. — Helv. **7**, 855.
251. *Feitknecht (W.)*. Über den Angriff von Krystallen durch Kanalstrahlen. Bern. Anorg. Lab. der Univ. — Helv. **7**, 825.
252. *Helfer (Louis)*. Sur la 6-méthoxy-1,2,3,4-tétrahydro-isoquinoléine. Genève. Lab. de ch. org. de l'Univ. — Helv. **7**, 945.
253. *Helfer (Louis)*. Sur le 2-oxy-5-méthoxy-cyclohexylcarbinol. Genève. Lab. de ch. org. de l'Univ. — Helv. **7**, 950.
254. *Karrer (P.) und Klarer (W.)*. Über die optisch aktive α,β -Dibrom-propionsäure und α,β -Dichlor-propionsäure. Zürich. Chem. Lab. der Univ. — Helv. **7**, 929.
255. *Karrer (P.) und Staub (M.)*. Zur Kenntnis der Lichenase. Zürich. Chem. Lab. der Univ. — Helv. **7**, 916.
256. *Karrer (P.) und Staub (M.)*. Zur Kenntnis der Reservecellulose (Lichenin). Zürich. Chem. Lab. der Univ. — Helv. **7**, 928.
257. *Kehrmann (F.)*. Couleur et constitution. Lausanne. Lab. org. de l'Univ. — Helv. **7**, 964.
258. *Laar (J. J. van)*. Über die Flüssigkeitsdichte bei verschiedenen Temperaturen. Tavel sur Clarens. — Z. anorg. Ch. **140**, 52.
259. *Lardy (Guillaume C.)*. Spectres d'absorption ultra-violettes de quelques cétènes et de leurs dimères. Zürich. Lab. de ch. physique de l'Univ. et Lab. de ch. gén. de l'Ecole polytechn. — J. chim. phys. **21**, 281 et thèse E. Pol. Zurich (Prof. Staudinger et Prof. Henri).
260. *Mellet (R.) et Junker (Ed.)*. Dosage volumétrique du calcium dans les substances minérales contenant de l'acide phosphorique, du magnésium, du fer et de l'aluminium. Lausanne. — Schw. Ap.-Z. **62**, 629, 647.
261. *Ott (E.)*. Über exakte gasanalytische Methoden zur Analyse gasförmiger Brennstoffe. Schlieren, Gaswerk der Stadt Zürich. — Helv. **7**, 886.
262. *Panchaud (Léon)*. Le procédé Krause pour la fabrication de la poudre de lait. Genève. Lab. cant. d'analyses. — Le Lait **4**, 369.
263. *Panizzon-Favre (Jacques)*. Recherches sur la synthèse de la 2-nitro-1,4-napht-quinone. Thèse. Lausanne (Prof. Kehrmann) et G. **54**, 826.
264. *Pictet (Amé) et Salzmann (Rachel)*. Sur la trihexosane. Genève. Lab. de ch. org. de l'Univ. — Helv. **7**, 934.
265. *Pictet (Amé) et Stricker (Paul)*. Sur une hexahexosane retirée de l'amidon. Genève. Lab. de ch. org. de l'Univ. — Helv. **7**, 932.

266. *Plüss (Walter)*. Recherches sur la déshydratation catalytique des systèmes phénols-alcools. Thèse. Genève (Prof. Briner).
267. *Rohner (Joseph)*. Über die Addition von Phenolen und Phenol-derivaten an Zimtsäuren. Diss. Freiburg (Prof. Bistrzycki).
268. *Rosenhaler (L.)*. Zur Kenntnis des Traganths. Bern. — Schw. Ap.-Z. **62**, 632.
269. *Ruggli (Paul)* und *Leonhardt (Werner)*. Die Umlagerung von Isatogen-derivaten in Isatine. Basel. Anstalt für org. Ch. — Helv. **7**, 898.
270. *Ruzicka (L.)* und *Balus (Fr.)*. Zur Kenntnis der Dextro-pimarsäure. Zürich. Chem. Inst. der Techn. Hochschule. — Helv. **7**, 875.
271. *Seiler (K.)*. Einiges über quantitative Zuckerbestimmungsmethoden unter Verwendung von Reagenstabletten. Bern. — Schw. Ap.-Z. **62**, 635, 646.
272. *Sigrist (J.)*, *Winkler (P.)* et *Wantz (M.)*. Recherches sur l'obtention du chrome par voie électrolytique. Genève. Lab. de ch. techn. et théor. de l'Univ. — Helv. **7**, 968.
273. *Staudinger (H.)* und *Widmer (W.)*. Isopren und Kautschuk. Über Homologe des Hydrokautschuks. Zürich. Chem. Inst. der Techn. Hochschule. — Helv. **7**, 842.
274. *Wantz (Mazc)*. Recherches sur l'obtention du chrome par voie électrolytique. Thèse. Genève (Prof. Briner).
275. *Wenger (P.)* et *Schilt (M.)*. A propos de la séparation du mercure et de l'arsenic. Genève. Lab. de ch. anal. de l'Univ. — Helv. **7**, 907.
276. *Wirth (Josef Otto)*. Studien in den Di- und Triphenylmethan- und Tetraphenyläthanreihe. Diss. Freiburg (Prof. Bistrzycki).

Novembre.

277. *Debrunner (Paul)*. Studien über die spezifische Wärme von Koks und einigen Kohlenstoffmodifikationen. Zürich. — Monats-Bulletin Schw. Ver. Gas- und Wasserfachm. **4**, 21, 54, 85.
278. *Eichhorst (Hermann)*. Reststickstoff- und Aminosäurebestimmungen im Blutserum und in Körperflüssigkeiten. Diss. Univ. Zürich (Dr. Herzfeld).
279. *Fellenberg (Th. von)*. Über titrimetrische Bestimmung mehrerer Zucker nebeneinander. Bern. — Zentralbl. Zuckerind. **32**, 1038.
280. *Fellenberg (Th. v.)*. Untersuchungen über das Vorkommen von Jod in der Natur. Bestimmung kleinster Jodmengen. Bern. Lab. des Gesundheitsamtes. — Mitt. **15**, 233, und Biochem. Z. **152**, 116.
281. *Fellenberg (Th. v.)*. Jodbestimmungen in Lebensmitteln, Düngemitteln, schweizerischen Mineralwässern. Bern. Lab. des Gesundheitsamtes. — Mitt. **15**, 245, und Biochem. Z. **152**, 128.
282. *Fellenberg (Th. v.)*. Über das Entweichen von elementarem Jod aus Meerwasser. Bern. Lab. des Gesundheitsamtes. — Mitt. **15**, 248, und Biochem. Z. **152**, 132.
283. *Fellenberg (Th. v.)*. Untersuchungen über den Jodgehalt der Luft. Bern. Lab. des Gesundheitsamtes. — Mitt. **15**, 251 und Bioch. Z. **152**, 135.
284. *Fellenberg (Th. v.)*. Über den Zusammenhang zwischen der Häufigkeit des Auftretens von Kropf und dem Jodgehalt der Umwelt. Bern. Lab. des Gesundheitsamtes. — Mitt. **15**, 258 und Bioch. Z. **152**, 141.
285. *Fellenberg (Th. v.)*. Über den Jodgehalt der Gesteine, der geologischen Formationen und der Mineralien und über die Bedingungen der Jodanreicherung in Erden. Bern. Lab. des Gesundheitsamtes. — Mitt. **15**, 269 und Bioch. Z. **152**, 153.
286. *Fellenberg (Th. v.)* und *Geilinger (H.)*. Über Jodabsplaltung und Jodspeicherung durch Mikroorganismen. Bern. Lab. des Gesundheitsamtes. — Mitt. **15**, 299 und Bioch. Z. **152**, 185.
287. *Fellenberg (Th. v.)*, *Geilinger (H.)* und *Schweizer (K.)*. Über das Freiwerden elementaren Jods aus Erde. Bern. Lab. des Gesundheitsamtes. — Mitt. **15**, 287, und Bioch. Z. **152**, 172.
288. *Hauser (Fritz)*. Untersuchung des Chrysarobins und seiner Bestandteile. Prom.-Arbeit T. H. Zürich (Prof. Eder).
289. *Henri (Victor)* et *Teves (M. C.)*. Spectre d'absorption de la vapeur de soufre en rapport avec la constitution des molécules. Zurich. — C. r. **179**, 1158.
290. *Hodel (Ernst)*. Die katalytische Reduktion einiger Nitrile. Die katalytische Reduktion von Isobutylcyanid und α -Cyancampher. Diss. Basel (Prof. Rupe).
291. *Leonhardt (Werner)*. Über Oxyhydrochinonderivate der Isatogenreihe. Die Umlagerung von Isatogenderivaten in Isatine. Diss. Basel (Prof. Ruggli).

292. *Nussberger (Albert)*. Beitrag zur Bestimmung der metallischen Verunreinigungen im Reinaluminium. Prom.-Arbeit T. H. Zürich (Prof. Treadwell).
293. *Oswald (Adolf)*. Chemische Konstitution und pharmakologische Wirkung. (Berlin) Zürich.
294. *Peter (Hans)*. Probleme der Wasserfiltration mit Berücksichtigung einiger Hilfsverfahren in wirtschaftlicher Beleuchtung. Zürich. Tiefbohr- und Baugesellschaft. — Monats-Bulletin Schw. Ver. Gas- u. Wasserfachm. **4**, 115, 446, 193, 222, 316.
295. *Roesli (A.)*. Studien über die Entgasung und die Reaktionsfähigkeit verkokter Brennstoffe. Zürich. — Monats-Bulletin Schw. Ver. Gas- u. Wasserfachm. **4**, 233, 289.
296. *Rosenthaler (L.)*. Über die Bestimmung der Blausäure in lebendem Material. Bern. — Schw. Ap.-Z. **62**, 705.
297. *Schlöpfer (P.)*. Über das Verhalten des Koks bei hohen Temperaturen. Zürich. Prüfungsanstalt für Brennstoffe. — Monats-Bulletin Schw. Ver. Gas- u. Wasserfachm. **4**, 65.
298. *Trier (Georg)*. Chemie der Pflanzenstoffe (Berlin) Zürich.
299. *Tschirch (A.)*. Die Beziehungen zwischen Pflanze und Tier im Lichte der Chemie. (Stuttgart) Bern.
300. *Tschirch (A.)*. Die Schellackfabrikation in Britisch-Indien. Bern. — Schw. Ap.-Z. **62**, 717. A. P.

Bei der Redaktion eingelaufene Bücher:

Livres reçus par la Rédaction:

Elektrochemisches Praktikum von *Erich Müller*, IV. Aufl., Dresden und Leipzig, Verlag von Theodor Steinkopff 1924.

Fortschritte der Chem. Technologie in Einzeldarstellungen, herausgegeben von Prof. Dr. *B. Rasso*, Leipzig. Bd. IV. Allgemeine technische Mikrobiologie, von Prof. Dr. *Alexander Janke*. I. Teil. Die Mikroorganismen. Dresden und Leipzig, Verlag von Theodor Steinkopff 1924.

Erratum.

Helv. **7**, 63, ligne 28 d'en haut, au lieu de „100 fois“ lire „30 fois supérieur“.

Über die Verwendung der Radioempfangerröhre zu elektrometrischen Titrationsen

von **W. D. Treadwell**

nach Versuchen von *C. Paoloni*.

(8. I. 25.)

Mit Gitter ausgestattete Elektronenröhren lassen sich zu recht genauen Potentialmessungen im Bereich von etlichen Zehntelvolt und mehr, je nach der gewählten Röhrentype, verwenden. Zu dem Zweck wird die zu messende Potentialdifferenz zwischen Glühdraht und Gitter geschaltet, mit dem negativen Pol am letzteren, und die resultierende Beeinflussung des Anodenstromes beobachtet. Im Prinzip handelt es sich um dieselbe Verwendung der Röhre, wie sie aus der drahtlosen Telegraphie und Telephonie zur Verstärkung elektrischer Wellen bekannt ist.

Von besonderer Wichtigkeit ist hierbei der folgende Umstand: Solange das Gitter der Röhre gegenüber der Elektronenquelle, dem Glühdraht, negativ gehalten wird, vermag es keine Elektronen aufzunehmen. Von aussen kann dem Gitter dann nur soviel Elektrizität zugeführt werden, als seine sehr kleine elektrostatische Kapazität bei dem angelegten Potential zulässt. Die Elektronenröhre stellt unter diesen Umständen ein Potentiometer dar, das praktisch ohne Stromverbrauch arbeitet, indem das Gitter lediglich durch seine elektrostatische Wirkung den Anodenstrom beeinflusst.

Kürzlich hat *K. H. Goode*¹⁾ die Gitterröhre verwendet, um die Potentialänderung einer Wasserstoffelektrode bei der Titration von Salzsäure und Phosphorsäure zu verfolgen. Zu dem Zweck wurde die Wasserstoffelektrode mit einer Kalomelektrode kombiniert und in Serie mit einer geeigneten negativen Vorspannung zwischen Glühdraht und Gitter geschaltet. Durch eine sinnreiche Schaltung kompensiert *Goode* den konstanten Anodenstrom, so dass er den ganzen Skalenbereich seines Galvanometers für die Messungen zur Verfügung hat²⁾.

Für die Praxis noch wichtiger scheint mir die Verwendung der Gitterröhre bei der konduktometrischen Titration als Verstärker und als Gleichrichter.

Um die folgenden Versuchsanordnungen möglichst allgemein verständlich zu machen, sei es gestattet, hier kurz die Wirkungsweise einer Radioempfangerröhre zu beschreiben. In einer hoch evakuierten Röhre (Vakuum ca. 10^{-6} mm Hg) wird ein elektrisch geheizter Draht-

¹⁾ Am. Soc. 44, 26 (1922).

²⁾ Vergl. hierzu auch *H. Barkhausen*, Elektronenröhren S. 88, Bild 38.

widerstand auf Weissglut gebracht, so dass er reichlich Elektronen aussendet. Bei diesem Prozess erlangen die Elektronen nur mässige Geschwindigkeiten. Wenn daher kein positives Feld vorhanden ist, so fallen die Elektronen praktisch vollständig wieder auf den Glühdraht zurück. Sie umgeben den Glühdraht mit einer engbegrenzten Elektronenhülle.

Schaltet man nun aber dem Glühdraht gegenüber eine positiv geladene Anode, so entsteht unter dem Einfluss des erzeugten elektrischen Feldes ein Elektronenstrom vom Glühdraht nach der Anode, der so lange anhält, als wir die Potentialdifferenz zwischen den beiden Elektroden, etwa durch Einschalten einer Batterie, aufrechterhalten.

Unter dem Einfluss von ganz schwachen Feldstärken erhebt sich der Anodenstrom zunächst langsam von der Nulllinie. Der Anstieg wird mit zunehmender Feldstärke sehr bald steiler und geht dann nahezu linear weiter. Die begrenzte Nachlieferung der Elektronen aus dem Glühdraht führt schliesslich dazu, dass die Stromspannungskurve horizontal umbiegt und einem Sättigungswert I_s zustrebt (vergl. Fig. 1). Die Stärke des Sättigungsstromes hängt ausschliesslich von der Substanz, Oberfläche und Temperatur des Glühdrahtes ab. Solange aber die Elektronen am Glühdraht im Überschuss vorhanden sind, also vor der Sättigung, erweist sich der Anodenstrom ausschliesslich als eine Funktion des Anodenpotentials.

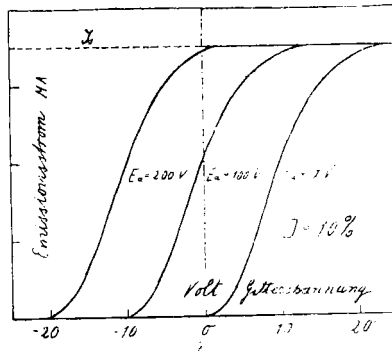


Fig. 1.

In der Gitterröhre ist nun senkrecht zum Elektronenstrom eine aus einem Drahtnetz bestehende Elektrode eingebaut, deren Maschen die Elektronen passieren müssen, um nach der Anode zu gelangen. Positive Potentiale an der Gitterelektrode (relativ zum negativen Ende des Glühdrahtes, der als Nullpunkt angenommen wird) unterstützen das Anodenpotential in seiner Wirkung und verstärken den Elektronenstrom. Ein Teil des Emissionsstromes, den der Glühdraht liefert, wird dann vom Gitter aufgenommen. Wir beobachten einen Gitterstrom. Mit negativen Potentialen am Gitter wird der Anodenstrom gehemmt,

ohne dass ein Gitterstrom auftritt. Ein stromloses Gitter erhält man aber nur bei sehr gutem Vakuum. Nur dann bleibt die Zahl der positiven Ionen, die beim Zusammenstoss der Elektronen mit den Gasmolekeln in der Röhre gebildet werden, so klein, dass das negative Gitter davon keine nennenswerte Zahl einzufangen vermag. In diesem Zustand übernimmt die Elektronenröhre die Rolle eines elektrostatischen Voltmeters. Zum Zweck der Messung schaltet man also das Potential, das beobachtet werden soll (eventuell mit einer negativen Zusatzspannung von konstantem Wert, die das Gitter dauernd negativ hält), an das Gitter und nimmt den Anodenstrom, den man mit einem geeigneten konstanten Anodenpotential unterhält, als Zeiger des Instrumentes. Schon Potentialänderungen von wenigen Millivolt am Gitter werden im Anodenstrom einer gewöhnlichen Verstärkerröhre mit einem Galvanometer von mittlerer Empfindlichkeit bemerkt. Es besteht daher die Möglichkeit, die Potentialänderungen einer Titrations- elektrode am besten in Kombination mit einer konstanten Vergleichs- elektrode in der beschriebenen Weise messend zu verfolgen, ohne die Elektroden einer Strombelastung auszusetzen.

Soll die Elektronenröhre als potentiometrischer Indikator dienen, so muss offenbar der mittlere, möglichst lineare Teil ihrer Charakteristik ausgenützt werden, damit die Potentialänderung am Gitter von den entsprechenden Änderungen des Anodenstromes möglichst getreu wiedergegeben werden.

Nach der Theorie von *Langmuir* und *Schottky*¹⁾ ist die Stärke des Emissionsstromes I_e in einer Hochvakuumröhre von dem Potential des Gitters E_g und demjenigen der Anode E_a nach folgender Formel bestimmt:

$$I_e = K (E_g + D \cdot E_a)^{3/2} \quad 1)$$

Wie üblich ist hierbei das Potential der Glühkathode als Nullpunkt angenommen. K und D sind zwei Konstanten von denen die erste teilweise, die zweite ausschliesslich durch die Dimension und Anordnung der Elektroden bestimmt ist. Für eine röhrenförmige Anode mit koaxialem Glühdraht wird $K = 1,46 \cdot 10^{-5} \cdot l/r$, sofern wir in Gleichung (1) die Spannung in Volt und die Stromstärke in Ampère messen. Mit l ist die Länge des Anodenzylinders und mit r sein Radius bezeichnet.

Nach Gleichung (1) verschwindet der Emissionsstrom I_e bei einer gegebenen Anodenspannung E_a , wenn $E_g = -D \cdot E_a$. Gewöhnlich wird D , der sog. Durchgriff der Röhre, in Prozenten der Anodenspannung angegeben. Aus zwei beliebigen Stromspannungskurven einer Röhre findet man durch Vergleich von Punkten gleicher Stromstärke

$$D = - \left(\frac{\Delta E_g}{\Delta E_a} \right) I_e \quad 2)$$

1) Vergl. *H. Barkhausen*, Elektronenröhren S. 24 ff.

Der Durchgriff stellt ein wichtiges Charakteristikum der Röhre dar, auf das bei Verwendung der Röhre als Titrationsindikator be-

Fassen wir in Gleichung (1) den gesamten Anodenstrom I_a auf als eine Summe aus dem konstanten Strom i_a , den das Anodenpotential für sich allein erzeugt, und dem Strom i_g , der auf Rechnung des variablen Gitterpotentials zu setzen ist, so dass

$$I_a = i_a - i_g$$

und nehmen ferner i_a wesentlich grösser als i_g an, so geht Gleichung (5) näherungsweise über in:

$$\frac{dI_a}{dx} = K' \sqrt[3]{i_a} \left(1 - \frac{i_g}{3i_a} \right) \cdot \frac{1}{x}$$

Man sieht daraus, dass sich der Charakter der Titrationskurve dem gewöhnlichen Typ, für den wir aus Gleichung (3)

$$\frac{dE}{dx} = \frac{k}{x}$$

erhalten, um so mehr nähert, je grösser die Anodenstromstärke i_a im Vergleich zu i_g erscheint. Vorausgesetzt ist dabei natürlich, dass I_a merklich unter dem Sättigungswert I_s bleibt.

Verschiedene Umstände bewirken, dass man die theoretische Stromspannungskurve, der Gleichung (1) nicht genau erhält, sondern eine etwas flachere Charakteristik, die in ihrem mittleren Teil nahezu *linear* ist.

K. H. Goode¹⁾ fand zum Beispiel, dass sich bei Radiotron, Type UV 201, der Anodenstrom in einem beträchtlichen Spannungsbereich sehr nahe proportional mit der Gitterspannung änderte. Bei einer Anodenspannung von 22,5 Volt und Gitterspannungen von +0,65 bis -1,2 Volt blieben die Abweichungen vom linearen Verlauf innerhalb eines Prozentes. Ähnlich günstige Resultate erhielten wir mit einer Philips-Lampe, Type DI.

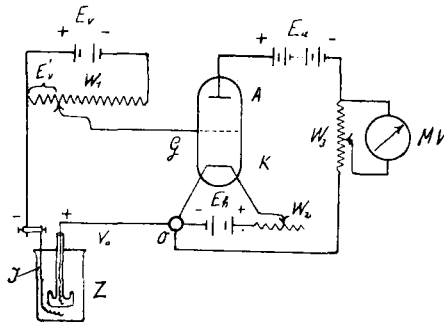


Fig. 2.

V_o = Vergleichselektrode
 I = Indikatorelektrode
 E_v = Vorspannung = 4 Volt
 E'_v = angew. Vorspannung = 1,6 Volt
 W_1 = 845 Ohm
 E_h = Heizspannung = 3,5 Volt
 O = Potentialnullpunkt

W_2 = 1 Ohm
 A = Anode
 G = Gitter
 K = Kathode
 E_a = Anodenspannung = 26,3 Volt
 MV = Millivoltmeter mit 870 Ohm innerem Widerstand.
 W_3 = 230 Ohm

Fig. 2 zeigt unsere Versuchsanordnung für potentiometrische Titrationsen. Die Titrationszelle *Z*, gebildet aus der konstanten Vergleichselektrode *V*₀ und der Indikatorelektrode *I*, ist in Serie mit der negativen Vorspannung *E*_v' zwischen die Glühkathode *K* und das Gitter *G* geschaltet. Der Anodenstrom wird von dem Millivoltmeter *MV* gemessen, das im Nebenschluss am Widerstand *W*₃ liegt. Um mit der einfachsten Anordnung auszukommen, wurde zunächst davon abgesehen, den konstanten Teil des Anodenstromes zu kompensieren. Als Beispiel sei die Titration von ca. 0,1-n. KCl mit 0,1-n. AgNO₃ angeführt. Das Volumen der Lösung betrug am Ende der Titration etwa 200 cm³. Wenn auch diese Bestimmung noch keinen Anspruch auf Genauigkeit machen kann, zeigt doch Fig. 3, in welcher die beobachteten Ausschläge des Millivoltmeters gegen die zugesetzte Titrationsflüssigkeit aufgetragen sind, dass ein brauchbarer Endpunkt erhalten wird. Wurden die beiden Elektroden der Titrationszelle durch eine dünne Glaswand getrennt, so stellten sich konstante Ausschläge des Millivoltmeters erst nach längerem Warten ein. Weitere Versuche in dieser Richtung beabsichtige ich demnächst mitzuteilen.

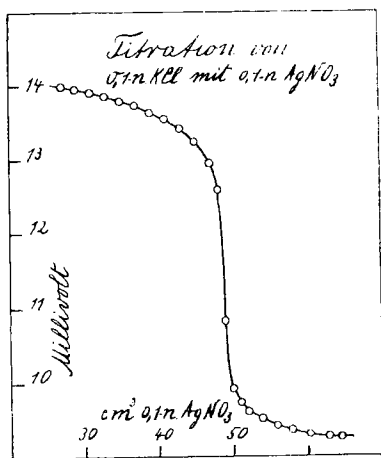


Fig. 3.

Von besonderem Interesse schienen mir Versuche über die Eignung der Gitterröhre als Gleichrichter bei konduktometrischen Titrationsen. Für die Praxis der Analyse wäre eine sehr geeignete Form der konduktometrischen Titration gegeben, wenn man den Wechselstrom der Leitfähigkeitszelle mit einem elektromagnetischen Instrument, z. B. einem Galvanometer oder einem Millivoltmeter messend verfolgen könnte. Eine Gleichrichtung mit Hilfe der Gitterröhre scheint für diesen Zweck am ehesten in Frage zu kommen.

Frühere Versuche des Verfassers mit *S. Janett*¹⁾ hatten gezeigt, dass man konduktometrisch genauer als mit Indikatoren titrieren kann,

¹⁾ Helv. 6, 734 (1923).

wenn man folgendes Prinzip anwendet: Speisung der Leitfähigkeitszelle mit mechanisch kommutiertem Gleichstrom und Messung der Stromstärke mit einem Millivoltmeter, das vor den Kommutator als Nebenschluss in die Gleichstromleitung gelegt ist. Durch die Einführung des Röhrgleichrichters dürfte indessen eine wesentliche Verfeinerung der Apparatur erwartet werden. Ausserdem ist natürlich auch an die Verwendung der Elektronenröhre als Verstärker zu denken. Wie bedeutend auf diese Weise die Messgenauigkeit bei elektrolytischen Widerständen gesteigert werden kann, ist kürzlich von *R. Lorenz* und *H. Klauer*¹⁾ gezeigt worden. Im Interesse der Verwendbarkeit der Methode in der Praxis der Analyse wurde versucht, mit der Verwendung der Elektronenröhre als Gleichrichter auszukommen. Die Schaltung von Fig. 2 kann dann fast unverändert beibehalten werden, wie aus Fig. 4 zu ersehen ist.

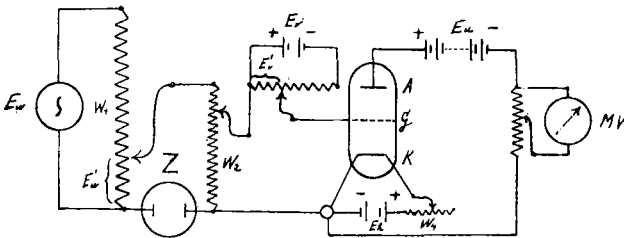


Fig. 4.

- | | |
|---|--|
| Z = Leitfähigkeitszelle | W_2 = 100 Ohm |
| E_w = Wechselstromspannung = 110 Volt | W_3 = 845 Ohm |
| E'_w = ca. 11 Volt | W_4 = 1 Ohm |
| E_v = Vorspannung = 4 Volt | W_5 = 230 Ohm |
| E'_v = 1,6—1,8 Volt | A = Anode |
| E_a = Anodenspannung 26,3 Volt | G = Gitter |
| E_h = Heizspannung = 3,5 Volt | K = Kathode |
| W_1 = 670 Ohm | MV = Millivoltmeter mit 870 Ohm innerm |
| O = Potentialnullpunkt | Widerstand |

Die konduktometrische Zelle Z (Fig. 4) ist in Serie mit dem Widerstand W_2 an die von der Lichtleitung abgezweigte Wechselspannung E'_w angeschlossen²⁾. Diese letztere wird so gewählt, dass im Maximum einige Milliampère durch die Zelle Z fließen. Der Widerstand von Zelle Z soll wesentlich grösser als W_2 sein, damit schon relativ kleine Änderungen im Widerstand der Zelle Z sich in der Stromstärke des Kreises deutlich bemerkbar machen. Am Widerstand W_2 wird nun ein geeigneter Spannungsbetrag abgezweigt und in Serie mit der negativen Vorspannung E'_v zwischen Glühdraht und Gitter geschaltet. Die Vorspannung wird so bemessen, dass sie stets grösser als die Wechsel-

¹⁾ Z. anorg. Ch. **136**, 121 (1924).

²⁾ Besser wäre natürlich die Verwendung von genau symmetrischem Wechselstrom. Bei den folgenden Versuchen wurde die Lichtleitung nur ihrer leichten Zugänglichkeit wegen gewählt.

spannung bleibt und ohne diese letztere den Anodenstrom gerade eben unterdrückt. Während unter diesen Umständen die negative Amplitude des Wechselstromes ohne Wirkung bleiben muss, erzeugt die positive Amplitude einen pulsierenden Gleichstrom im Anodenkreis, der am Millivoltmeter *MV* einen konstanten Ausschlag verursacht. Der Umstand, dass zu Beginn der Titration meist schon eine erhebliche Wechselspannung vorhanden ist, gestattet in der Regel, die ganze Titrationskurve mit dem linearen Teil der Charakteristik aufzunehmen.

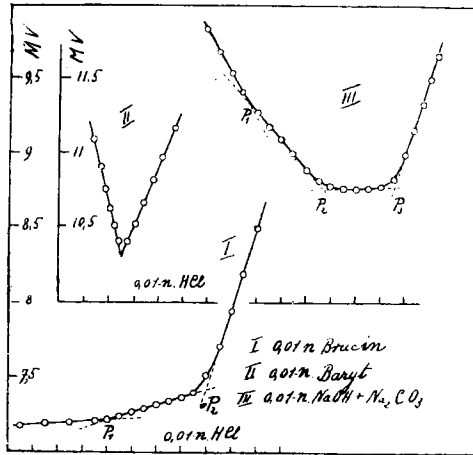


Fig. 5.

In Fig. 5 sind Titrationsen 0,01-normaler Lösungen von Brucin in verdünntem Alkohol, von Bariumhydroxyd und von karbonathaltiger Natronlauge mit 0,01-normaler Salzsäure aufgezeichnet. Die Ordinate stellt die Ausschläge des Millivoltmeters, die Abszisse die Kubikzentimeter zugesetzte Salzsäure dar. Beim Brucin ist die Neutralisation der ersten Stufe (P_1) noch erkennbar, und diejenige der zweiten (P_2) ganz scharf bezeichnet. Wie zu erwarten war, wurde beim Barytwasser ein scharfes Minimum beobachtet, das mit dem Umschlagpunkt von Phenolphthaleïn zusammenfiel. Auf dem absteigenden Ast der Kurve III ist der beginnende Angriff der Soda durch die Salzsäure noch deutlich zu erkennen (P_1). Der Schnittpunkt mit dem horizontalen Teil der Kurve (P_2) bezeichnet die vollständige Überführung der Soda in Bicarbonat, während endlich der Schnittpunkt des horizontalen Teils mit dem steil aufsteigenden Ast der Titrationskurve (P_3) die totale Verdrängung des Bicarbonats bezeichnet.

Die drei Kurven weisen den normalen Verlauf auf und zeigen, dass die beschriebene Versuchsanordnung recht empfindlich arbeitet.

Zürich, Chem. analyt. Lab. der Eidg. Techn. Hochschule.

Aufbau und Abbau der Kohlenhydrate im Organismus

II. Mitteilung

von Alfred Gigon und Wilhelm Brauch.

(10. I. 25.)

Die vorliegenden Untersuchungen sollten einer doppelten Aufgabe dienen:

Der eine von uns hatte vor zwei Jahren die Hypothese aufgestellt, dass Glucose nach ihrer Aufnahme zum grössten Teile im Blute selbst schon Veränderungen erfährt und längere Zeit in ihm in einer Form kreist, in welcher sie weder polarimetrisch noch mittels der Reduktionsmethoden nachweisbar ist. Ist diese Hypothese richtig, so müsste der Zucker wenigstens als Kohlenstoffverbindung im Blute noch auffindbar sein. In der Jahresversammlung der Schweiz. mediz.-biol. Ges. Luzern 1924 wurde über Versuche berichtet, die den tatsächlichen Beweis erbringen, dass nach Glucosezufuhr der Gesamtkohlenstoff des Blutes gewaltig ansteigen kann, während eine Insulin-injektion eine starke Verminderung desselben erzeugt.

Unsere erste Aufgabe lag darin, das Verhalten des Gesamtkohlenstoffs im Blute unter verschiedenen Bedingungen zu verfolgen.

In der I. Mitteilung¹⁾ wurde angenommen, dass im nüchternen Zustande nach Zufuhr von Glucose ein Teil des Zuckers im Organismus zu Kohlendioxyd und Wasser verbrennt und dabei die nötige Energie liefert, um den grösseren Rest der Nahrungsglucose zu einer polymeren Anhydridverbindung aufzubauen. Nun ergeben die Gaswechseluntersuchungen, dass nach längerem Fasten der Organismus den Nahrungszucker ohne vermehrte Kohlendioxydausscheidung verarbeiten kann. Die zweite Aufgabe war also, zu untersuchen, ob noch andere Veränderungen im Verhalten des Organismus zwischen dem nüchternen Zustande (12 Stunden nach der letzten Nahrungszufuhr) und dem Hungerzustande (24 Stunden und länger nach der letzten Mahlzeit) nachweisbar sind, die mit der oben erwähnten Differenz nach Glucosezufuhr in Beziehung stehen könnten.

Abgesehen von den Gesamt-Kohlenstoffwerten, haben wir im Blute noch zwei Grössen gefunden, die vom Ernährungszustand des Organismus und von der Nahrungszufuhr deutlich beeinflusst werden: es sind der Gesamtstickstoff und die Wasserstoffionenkonzentration (p_H) des Blutes.

Methodisches.

Systematische Serienblutuntersuchungen allein konnten für unsere Zwecke ein verwertbares Bild der Stoffwechselfvorgänge liefern. Wir waren infolgedessen auf Mikrobestimmungsmethoden angewiesen.

¹⁾ Helv. 8, 35 (1925).

Für die Kohlenstoffbestimmungen wählten wir die Mikroverbrennungsmethode von *Pregl*¹⁾, nach der Modifikation von *Müller* und *Willenberg*²⁾.

Die letztere Apparatur hat den Vorteil, dass alle Schlauch- und Gummistoffverbindungen durch sehr exakte Glasschliffe ersetzt sind, und sich somit die Ausführung der Verbrennung durch bequeme und einfache Handhabung auszeichnet. Das Verbrennungsrohr aus durchsichtigem Bergkrystall hat den grossen Vorteil, dass es rasch angeheizt werden kann, und dass es grössere Erhitzung als Jenaer Verbrennungsglas verträgt. Wie wir selbst erfahren haben, wird letzteres während der Verbrennung leicht weich und bläht sich dann auf, selbst bei Verwendung von Drahröllchen nach *Pregl*. Das Verbrennungsrohr ist nach *Pregl* mit dessen Universalfüllung: Kupferoxyd, Bleichromat, Silberdraht, Bleisuperoxyd innerhalb der Hohlgranate, gefüllt.

Die Verbrennung geschieht ausschliesslich im Sauerstoffstrom, der durch ein geeignetes Reduzierventil direkt aus der Bombe entnommen und auf eine Gasgeschwindigkeit von 4—5 cm³ pro Minute leicht einreguliert wird. Der einfache Druckregler zwischen Reduzierventil und Verbrennungsrohr verhindert, dass im Verbrennungsrohr grössere Drucke als 70—100 mm Wassersäule auftreten. Nach *Müller* und *Willenberg* ist die von *Pregl* angegebene *Mariotte*'sche Flasche bei ihrer Apparatur überflüssig. Wir haben sie jedoch zur bequemeren Regulierung des Gasstromes und Kontrolle desselben hinter dem nach den Absorptionsröhrchen folgenden Tropfenzähler angeschlossen. Sie hat sich als sehr nützlich erwiesen³⁾.

Schwierigkeiten machten zunächst die Blutentnahme und das genaue Abwiegen der Blutproben. Zuerst wurden 2—3 Tropfen durch Nadelstich aus einer Ohrvene oder aus der Fingerbeere beim Menschen gewonnenen Blutes in gewöhnlichen Porzellan- oder Platin-Mikroschiffchen aufgefangen und gewogen. Es konnte jedoch keine Gewichtskonstanz erzielt werden, da das Gewicht der Proben beim Wiegen dauernd durch Wasser- und Kohlendioxydverlust abnahm. Die Methode, die Proben immer eine bestimmte Zeit nach der Blutentnahme und nach dem Erkalten der Proben (etwa nach 10 Minuten) zu wiegen, erschien zu ungenau. Auch Absorptionsversuche mit Kieselgur oder Kaolin scheiterten am dauernden Gewichtsverlust.

So blieb nur die Methode anwendbar, die *Pregl* zum Verbrennen von Flüssigkeiten angegeben hat. Da Blut jedoch leicht gerinnt, ist darauf zu achten, dass die nach *Pregl* hergestellten feinen Glasröhrchen etwa 1,5—2 mm Durchmesser haben und dass das zunächst offene kapillare Ende nicht zu fein ausgezogen ist (0,2—0,3 mm), da sonst das Blut, auch wenn es ganz frisch ist, die Öffnung verstopft und nicht in das Innere des Röhrchens gelangen kann.

Zur Blutentnahme wird nun das mit einiger Übung einfach herzustellende Wägeröhrchen nach dem Vorgange von *Pregl* leicht über kleiner Flamme erwärmt, so dass die Luft aus dem Röhrchen weitgehend verdrängt wird, das Kaliumchlorat aber nicht schmilzt; gleichzeitig gewinnt man mit Hilfe einer Assistenz durch Nadelstich aus der Ohrvene des Versuchstieres oder aus der Fingerbeere der Versuchsperson einen grösseren Blutstropfen (3—5 mm Durchmesser), und taucht das offene kapillare Ende des heissen Wägeröhrchens, das vorher gewogen wurde, rasch in den Tropfen ein. Kühlt man dann das Röhrchen sofort mit einem kalten befeuchteten Wattebäuschchen, so gelingt es leicht, die nötige Menge Blut (20—60 mgr.) aufzusaugen. Man schleudert vorsichtig die Hauptmenge des Blutes nach dem geschlossenen Ende des Röhrchens, befreit die Kapillare durch rasches Durchziehen durch eine kleine Flamme von ev. anhaftenden Blutspuren, wischt sie äusserlich vorsichtig, dass kein Glasverlust eintritt, mit Watte ab, und schmilzt die feine Spitze zu einem kleinen Kügelchen zu. Nach dem

¹⁾ *Pregl*, Die quantitative organische Mikroanalyse, Berlin, Springer 1917.

²⁾ J. pr. [2] 99, 34 (1919).

³⁾ Die komplette Apparatur mit Mikrowage von *Bunge*, Hamburg, wurde von der Firma *L. Hormuth*, Inh. *W. Vetter*, Chemische Apparate, Heidelberg, geliefert.

Erkalten wägt man wieder und hat so das Gewicht des zur Bestimmung benützten Blutes in Milligramm auf 3 Dezimalen genau. Man kann die so gefüllten Röhren beliebig lange aufbewahren, ohne dass auch die geringsten Verluste zu befürchten wären.

Zur Ausführung der Verbrennung biegt man sich ein dünnes Platinblech ($25 \times 8 \times 0,2$ mm etwa) schiffchenartig zusammen, dass es gut ins Verbrennungsrohr einzuführen geht, glüht es zuerst aus, setzt die Absorptionsröhren am Ende des Verbrennungsrohres an, legt das Proberöhrchen auf das Platinblech, bricht vorsichtig die Spitze des kapillaren Endes ab, legt dieses selbst auch ins Schiffchen, das man dann rasch in das offene Ende des Verbrennungsrohres einführt und mit einem passenden Glasstab bis auf 2–3 cm an die Rohrfüllung heranschiebt, worauf sofort die Schliff-Verschlusskappe aufgesetzt und mit den Spiralfedern gesichert wird. Auf diese Weise ist bei peinlicher Arbeit kein Substanzverlust möglich. Das Entweichen von Kohlendioxyd, beim Abbrechen der kapillaren Spitze, kommt nicht in Betracht, zumal im Innern des Röhrens Unterdruck herrscht.

Zuckerreicher Harn lässt sich auf diese Weise nur kurze Zeit (einige Stunden) aufbewahren, da er durch Gährung und Umsetzung mit dem eingeschmolzenen Kaliumchlorat reichlich Kohlendioxyd entwickelt, das in der Füllung unter Druck gelöst bleibt. Nach längerem Aufbewahren solcher Proben schäumt die Füllung beim Abbrechen der kapillaren Spitze auf und spritzt heraus, ehe man Zeit hat, die Probe auf dem Platinschiffchen an ihren Platz im Verbrennungsrohr zu bringen und die Kappe aufzusetzen.

Die Verbrennung erfolgt nun genau nach *Pregl*; man hat besonders darauf zu achten, dass man mit der vollen Flamme nur sehr langsam an die Probe herangeht, damit die im Blute enthaltene reichliche Wassermenge ruhig verdampft und in das Absorptionsröhren übergeht. Erst wenn alles Wasser übergetrieben ist, geht man mit der Flamme äusserst vorsichtig und langsam näher an die Substanz heran; das Kaliumchlorat im Wägeröhrchen schmilzt und treibt meist den Trockenrückstand des Blutes unter leichter Verpuffung in Richtung des Sauerstoffstromes, dessen Geschwindigkeit man nach dem Vorgange von *Pregl* immer kontrollieren soll, aus dem Röhren heraus. Wenn die Geschwindigkeit des Gasstromes wieder normal geworden ist, rückt man mit der Flamme langsam immer weiter und glüht das Schiffchen so lange, bis der Glasfluss im Schiffchen ganz klar ist und keine schwarzen Kohlenstoffpartikelchen mehr enthält. Man erhitzt weiter bis zum Langbrenner und glüht dann das Rohr rasch noch einmal durch. Bis zu diesem Zeitpunkt sind meist vom Beginn der Verbrennung an 30–35 Minuten verstrichen und etwa 120 cm^3 Wasser aus der *Mariotte'schen* Flasche abgelaufen. Man lässt den Sauerstoffstrom gleichmässig noch etwa 15–20 Minuten weitergehen und nach Abfluss von insgesamt etwa $200\text{--}220 \text{ cm}^3$ Wasser kann man sicher sein, alles Kohlendioxyd und alles Wasser übergetrieben zu haben.

Wenn durch Einschmelzen im Glasfluss etwas Kohlenstoff nicht verbrannt werden konnte, kann man durch Hochstellen des Ausflussrohres der *Mariotte'schen* Flasche den Gasstrom unterbrechen, das Schiffchen herausholen und den Glasfluss mittels eines kleinen Hämmerchens zertrümmern, wobei man Sorge trägt, nichts zu verlieren; man führt das Schiffchen wieder ins Verbrennungsrohr ein und glüht nochmals rasch durch, wobei man sicher sein kann, dass nach Abfluss von weiteren $40\text{--}50 \text{ cm}^3$ Wasser auch die letzten Spuren Kohlendioxyd übergeführt sind.

Dieser Fall tritt jedoch sehr selten ein, meistens macht es keine besondere Schwierigkeit, die Proben restlos zu verbrennen.

Nach Beendigung der Verbrennung stellt man das Ausflussrohr der *Mariotte'schen* Flasche hoch, schliesst das Natronkalkröhren durch Drehen des oberen Stöpsels ab, wartet 2–3 Minuten, dass im Innern der Absorptionsröhren ein Überdruck herrscht, schliesst auch das Calciumchloridröhren ab und behandelt die Absorptionsröhren weiter nach *Müller* und *Willenberg*. Die Schliffe werden mit Äther vom Fett gereinigt, die Röhren mit Flanell- und Rehllederlappen gut abgerieben und ins Wägezimmer gebracht, wo sie nach etwa 15–20 Minuten Gewichtskonstanz erreichen.

Da man meist über 2—3 Paare von Absorptionsröhrchen verfügt, kann man inzwischen die nächste Verbrennung ansetzen. Im allgemeinen wurden zu jeder Verbrennung einschliesslich der Wägungen etwa 1½ Stunde benötigt. Die Prozentzahlen der meistens von uns ausgeführten Kontrollbestimmungen zeigten selbst bei Verwendung von nur 7—10 mgr Blut gute Übereinstimmungen, zum mindesten in der ersten Stelle nach dem Komma, oft nur geringe Differenzen in der zweiten Stelle, so dass die angewendete Methode als gut und zuverlässig bezeichnet werden muss.

Es hat sich gezeigt, dass das Quarzrohr leicht undurchsichtig wird; die Veränderungen rühren offenbar daher, dass wir im Blute eine wasserreiche Substanz haben, und dass Wasserdampf bei hoher Temperatur den Quarz modifiziert. Ferner wird letzterer durch das während der Verbrennung flüssig gewordene Glas des Wägeröhrchens etwas mitgenommen. Es ist daher empfehlenswert, das Wägeröhrchen in ein Kupferdrahtröhlchen einzuführen, um das Spritzen von Glas gegen die Rohrwand nach Möglichkeit zu verhindern. Das Kupferdrahtröhlchen mit dem Glasröhrchen wird auf das Platinschiffchen gelegt, um möglichst jede Berührung des schmelzenden Glases mit dem Quarz zu vermeiden.

Die Berechnung geschah wie üblich:

$$\frac{\text{gef. CO}_2 \text{ gr} \times \text{Faktor} \frac{C}{\text{CO}_2}}{\text{Substanzmenge}} = \% \text{ C-Gehalt}$$

Die Mikro-stickstoff-bestimmung geschah nach *Pregl*, die Blutzuckerbestimmung nach *Hagedorn* und *Jensen*¹⁾, die Bestimmung des p_H im Blute (reduzierte Wasserstoffzahl *Hasselbach's*) nach *Michaelis* und *Lehmann*²⁾.

Versuchsprotokolle: Im folgenden bedeutet, wenn keine besonderen Bemerkungen gemacht sind, C den Kohlenstoff des Gesamtblutes, N den Stickstoff des Gesamtblutes. Dort wo die Doppelanalysen nicht sehr gut übereinstimmten, sind beide Zahlen angegeben.

Als Beispiel der Genauigkeit der C-bestimmungsmethode sei folgende Doppelanalyse mitgeteilt:

| | | | | | |
|-----------------------|--|------------------|----------------------|---------------|----------------------------------|
| | I Gewog. Blutmenge | 15,300 mgr | Gef. CO ₂ | 8,96% | |
| | II „ „ | 30,580 „ | „ „ | 8,99% | |
| <i>Versuch No. 1.</i> | Kaninchen No. 10 hat unmittelbar vor der Blutentnahme gefressen, | | Blut-C: | 9,08, 9,01% | |
| | Nach 12 Stunden Fasten | „ | „ | 8,64% | |
| | „ 48 „ „ | „ | „ | 10,08, 10,23% | |
| | „ 96 „ „ | „ | „ | 9,41% | |
| <i>Versuch No. 2.</i> | Kaninchen No. 11, Normalfutter | | „ | 9,76, 9,92% | |
| | Nach 48 Stunden Fasten | „ | „ | 10,02% | |
| | „ 96 „ „ | „ | „ | 10,44% | |
| <i>Versuch No. 3.</i> | Kaninchen No. 12, Gewicht 2382 gr, | C | 9,63, 9,44 | N | 2,92 % |
| | Nach 12 Stunden Fasten | „ | 9,25; 9,23% | | |
| | „ 48 „ „ | Gewicht 2080 gr, | „ | 9,00% | |
| | „ 72 „ „ | „ | „ | 9,74; 9,38% | |
| | „ 96 „ „ | Gewicht 1900 gr, | „ | 10,00% | |
| <i>Versuch No. 4.</i> | Kaninchen No. 14. | | | | |
| | Dauer des Fastens | Gewicht | C % | N % | Blutzucker % Blut-p _H |
| | 24 Std. | 2345 gr | 8,53 | 2,38 | 0,114 7,58 |

¹⁾ Bioch. Z. **135**, 46 (1923); **137**, 92 (1923).

²⁾ Bioch. Z. **139**, 213 (1923).

Das Tier bekam irr­ t­ l­ i­ c­ h gleich nach den Blutentnahmen gemischtes Futter. Dasselbe wurde abends 7 Uhr entfernt und der Hungerversuch von neuem begonnen.

| Dauer des Fastens | Gewicht | C % | N % | Blutzucker % | Blut-pH |
|-------------------|---------|------|------------|--------------|---------|
| 2. XII. 14 Std. | | 8,84 | 2,39 | 0,134 | 7,58 |
| 23 „ | | | 2,24 | | 7,51 |
| 3. XII. 38 „ | | 8,92 | 2,32 | 0,104 | 7,41 |
| 4. XII. 62 „ | 2200 gr | 8,58 | 2,45 | 0,108 | 7,46 |
| 70 „ | | 8,54 | 2,46; 2,43 | | 7,38 |
| 5. XII. 86 „ | 2120 gr | 8,54 | 2,36; 2,40 | | 7,42 |
| 6. XII. 112 „ | 2047 gr | 8,49 | 2,51; 2,52 | 0,089 | 7,40 |
| 7. XII. 137 „ | 1980 gr | 8,68 | 2,52; 2,52 | | 7,34 |
| 8. XII. 158 „ | 1945 gr | 8,94 | 2,37; 2,36 | 0,065 | 7,34 |

Versuch No. 5. Kaninchen No. 13 hat unmittelbar vor der Blutentnahme Mais und R­ u­ b­ e­ n gefressen.

| | Gewicht | C % | N % | Blutzucker | Blut-pH |
|----------------|---------|-------|------|------------|---------|
| | 3425 | 8,99 | 2,61 | 0,109 | |
| nach 8 Stunden | | 8,79 | 2,48 | 0,109 | |
| „ 24 „ | 3235 | 9,24 | 2,40 | 0,090 | |
| „ 32 „ | | 9,25 | 2,45 | 0,085 | |
| „ 48 „ | 3210 | 9,84 | 2,45 | | |
| „ 56 „ | | 10,15 | 2,48 | 0,077 | |
| „ 96 „ | 3040 | 9,98 | 2,50 | 0,067 | |
| „ 104 „ | | 9,19 | 2,43 | | 7,29 |
| „ 120 „ | 2835 | 9,02 | 2,48 | 0,088 | |
| „ 145 „ | | 9,64 | 2,74 | 0,110 ? | |
| „ 167 „ | 2800 | 9,91 | 2,44 | 0,088 | 7,22 |

Die folgenden Versuche bezwecken, die Einwirkung einer Zuckerzufuhr und des Insulins auf den Blut-C und -N zu untersuchen.

Versuch No. 6. Kaninchen No. 12. Normalfutter. C 9,24; 9,21%. Erhält 5 gr Maltose in 10 cm³ H₂O gelöst subcutan.

| | |
|----------------------------|---------|
| 30 Min. nach der Injektion | C 9,85% |
| 60 „ „ „ „ | „ 9,77% |
| 120 „ „ „ „ | „ 9,76% |

Versuch No. 7. Kaninchen No. 13. 12 Stunden n­ u­ c­ h­ t­ e­ r­ n:

| | | |
|---------------------------|---|---------|
| 24. XI. 8.40 ^h | C 9,13 | N 2,51% |
| 8.50 ^h | erhält 10 gr Dextrose in 20 cm ³ H ₂ O gelöst per os mittels Sonde. | |
| 9.05 ^h | C 9,31% | |
| 9.40 ^h | „ 9,47 | N 2,36% |
| 10.25 ^h | N 2,35; 2,42% | |
| 11.20 ^h | „ 2,46% | |
| 11.50 ^h | C 9,40 | N 2,49% |
| 25. XI. | „ 9,41 | „ 2,32% |

Versuch No. 8. Kaninchen No. 12. Normalfutter. 12 Stunden n­ u­ c­ h­ t­ e­ r­ n.

| | | | | |
|----------------------------|---|---------------|---------------------------|---------|
| 10. XII. 9.00 ^h | C 9,32 | N 2,76; 2,82% | Blutzucker 0,095% | pH 7,51 |
| 9.40 ^h | 1 cm ³ Insulin subcutan | | | |
| 12.25 ^h | Krämpfe und Lähmungen. | | | |
| | C 8,66; | N 2,35; 2,29% | Blutzucker 0,023, 0,016%; | pH 7,50 |
| 12.35 ^h | 10 cm ³ 50% Dextrose subcutan. | | | |
| 16.00 ^h | wieder Auftreten von Lähmungen. | | | |
| 16.15 ^h | C 9,05 | N 2,55; 2,60% | | |
| 16.30 ^h | 5 cm ³ 50% Dextrose subcutan. Tier wird und bleibt gesund. | | | |
| 11. XII. 9.00 ^h | hat noch kein Futter erhalten. | | | |
| | C 9,00 | N 2,82% | Blutzucker 0,108% | |

Versuch No. 9. Kaninchen No. 14. Wird beim Hunger-Kaninchen von Versuch No. 4 ausgeführt.

| | Gewicht | C % | N % | Blutzucker % | Blut pH | |
|------------------------------|--|---------|----------------------|--------------|---------|-------------------------|
| Am 8. XII. 9.00 ^h | nach 158 Std. Fasten | 1945 gr | 8,94 | 2,365 | 0,065 | 7,34 |
| 10.40 ^h | erhält das Tier 10 gr Dextrose in 20 cm ³ H ₂ O per os, sonst kein Futter. | | | | | |
| 11.00 ^h | | | 8,40 ¹⁾ ? | 2,44 | | 7,39 |
| | | | | 2,47 | | |
| 12.00 ^h | | 9,08 | 2,39 | 0,163 | | 7,44 |
| 14.30 ^h | | 9,26 | 2,64 | 0,120 | | 7,51 |
| | | | 2,68 | | | |
| 9. XII. 12.00 ^h | fastet weiter | 9,23 | 2,57 | | | 7,46 |
| 17.45 ^h | | | | | | 7,39 |
| 10. XII. 8.00 ^h | | 9,55 | 2,28 | 0,097 | | 7,41 |
| 9.40 ^h | 1 cm ³ Insulin subcutan | | | | | 10,25 ^h 7,39 |
| 10.40 ^h | | | 2,27 | | | 10,55 ^h 7,39 |
| | | | 2,23 | 0,038 | | |
| 10.50 ^h | Beginn der Krämpfe und Lähmung | | | | | |
| 11.25 ^h | | 9,07 | 2,48 | 0,022 | | |
| | | | 2,47 | | | |
| 11.30 ^h | 10 cm ³ 50% Dextrose subcutan | | | | | |
| 12.00 ^h | | 9,48 | 2,50 | | | |
| | | | 2,46 | | | |
| 14.30 ^h | wieder Krämpfe | | | | | 7,49 |
| 14.40 ^h | 5 cm ³ 50% Dextrose subcutan | | | | | |
| 16.00 | | 8,71 | 2,51 | | | |
| | | | 2,53 | | | |
| Ab 16.00 ^h | erhält das Tier gemischtes Futter nach Belieben. | | | | | |
| 11. XII. 9.00 ^h | | 1975 gr | 9,74 | 2,05 | 0,111 | 7,63 |
| | | | | 2,26 | | |
| 12. XII. 8.30 ^h | | 2293 gr | 8,75 | 2,17 | | 7,65 |
| | | | | 2,37? | | |
| 13. XII. 12.00 ^h | | 2255 gr | 9,42 | 2,22 | | 7,69 |

Versuch No. 10. Hungerkaninchen No. 13 von Versuch No. 5.

| | C % | N % | Blutzucker % | Blut pH | |
|--------------------|--|------|--------------|---------|------|
| 8.00 ^h | nach 167 Std. Fasten | 9,91 | 2,44 | 0,088 | 7,22 |
| 9.00 ^h | 1 cm ³ Insulin | | | | |
| 10.30 ^h | keine krankhaften Erscheinungen | 8,81 | 2,88 | — | 7,29 |
| 12.00 ^h | | 8,50 | 2,89 | 0,027 | |
| 13.30 ^h | Krämpfe und Paresen. | | | | |
| 14.15 ^h | | 8,94 | 2,65 | 0,022 | 7,45 |
| 14.25 ^h | und 16.00 ^h je 5 cm ³ Dextrose 50-proz. subcutan | | | | |
| 17.00 ^h | | 9,27 | 2,75 | 0,059 | |

Versuch No. 11. Es sollte in diesem Versuch kontrolliert werden, ob das Eiweiss des Blutserums an den Schwankungen des Gesamtblut-C und -N nach Insulin bzw. Dextrose beteiligt ist. Die Bestimmung des Serum-eiweisses wurde refraktometrisch im physiologischen Institut ausgeführt.

Kaninchen No. 14. 25. XI. 14 Stunden nüchtern.

| | | | | |
|--------------------|---|--------------------|--------------------|--|
| 8.30 ^h | Blut C 8,74% | Blut N 2,37, | 2,45% | |
| | Im Blutserum C 3,73 | N 0,91 | Eiweiss 6,41% | |
| 9.00 ^h | 1,5 cm ³ Insulin. | 10.40 ^h | Beginn der Krämpfe | |
| 10.40 ^h | Blut C 8,52, 8,57 | Blut N 2,57% | | |
| | Im Blutserum C 3,66 | N 1,16 | Eiweiss 6,55% | |
| 11.10 ^h | 10 cm ³ Dextrose 50-proz. subcutan | | | |
| 12.00 ^h | Blut C 8,52 | Blut N 2,50, 2,48% | | |
| | Im Blutserum C 3,77% | N 1,21 | Eiweiss 6,68% | |
| 14.30 ^h | Blut C 9,07 | Blut N 2,23% | | |
| 26. XI. | Blut C 8,63 | Blut N 2,39, | 2,51% | |

¹⁾ Die Doppelanalyse missglückte, so dass diese Zahl, die aus der Reihe fällt, vielleicht fehlerhaft ist.

Besprechung der Resultate.

Die hier publizierten Versuche stellen die ersten Serienuntersuchungen über den Gesamt-Kohlenstoff und -Stickstoff des Blutes dar. Es seien nur die wichtigsten Ergebnisse besprochen. Einige Versuche, die ähnlich wie die hier mitgeteilten verliefen, haben wir der Kürze halber nicht mitgeteilt.

Bei gesunden Kaninchen beträgt der Kohlenstoffgehalt des Gesamtblutes, wenn das Tier unmittelbar oder einige Stunden vor der Blutentnahme zuletzt gefressen hat, 9,0 bis 10,5%.

Hat das Tier vor der Blutentnahme 12 bis 24 Stunden gefastet, so sinkt der Blut-Kohlenstoff in allen Versuchen. In diesem Zustande, den wir als Nüchternzustand beim Kaninchen bezeichnen möchten, beträgt der Gesamtblut-Kohlenstoff max. 9,32, min. 8,53%.

Hält das Fasten weiter an, so beobachtet man merkwürdigerweise meistens gegen Ende des 2. Fasttages ein Wiederansteigen des Blut-Kohlenstoffs. Diese Steigerung kann bis zum 4. Fasttage anhalten. Derselben folgt eine zweite niedrige Welle, die am Ende des 5. Tages einem neuerlichen Anstieg des Blut-Kohlenstoffs Platz macht. Dabei handelt es sich bei diesen Schwankungen um Differenzen von über 1% C, d. h. von über das Zwanzigfache der durchschnittlichen Fehlerquellen.

Wichtig ist es, dass die Blutzuckerschwankungen keineswegs mit den Kohlenstoffwerten parallel verlaufen. Der Blutzucker zeigt, abgesehen von einer wohl zufälligen Steigerung nach 14 Stunden im Versuch 4, ein langsames, kontinuierliches Sinken ohne gewaltige Wellenbewegungen, ein Zeichen, dass, unabhängig vom Blutzucker, tiefgreifende Veränderungen in der Zusammensetzung des Blutes vor sich gehen. Wie der Blutzucker, stellt der Verlauf der Wasserstoffionenkonzentration im Blut ungefähr eine Gerade dar, die langsam nach der sauren Seite neigt.

Der Gesamt-Stickstoff verläuft zuerst ungefähr parallel dem Kohlenstoff. Ziemlich rasches Sinken der Stickstoffwerte in den ersten 12 bis 24 Stunden, im Laufe des 2. Fasttages wieder leichtes Steigen; wie der Kohlenstoff, bleibt der Stickstoff ungefähr 2 Tage auf gleicher Höhe. Im Laufe des 4. Tages verschieben sich die Kurven: der Kohlenstoff sinkt, während der Stickstoff konstant bleibt oder wieder auf höhere Werte ansteigt und bis zum 6. Tag hoch bleibt. Im Laufe des 6. Tages kommt eine Kreuzung der Kurven, indem der Stickstoff wieder niedrigere, der Kohlenstoff höhere Werte aufweist.

Dieser Verlauf der Kohlenstoff- und Stickstoff-Werte im Hungerzustand ist eine schöne Demonstration der ausserordentlich verwickelten Prozesse, die im Organismus vor sich gehen und kaum noch übersehen werden können.

Da die Untersuchungen sehr zeitraubend sind, war es uns nicht möglich, auch den Verlauf des Harn-Stickstoffs und -Kohlenstoffs zu verfolgen. Aus den Angaben der Literatur können wir jedoch mit ziemlicher Sicherheit behaupten, dass wir im Verlauf des Blut-Stickstoffs und -Kohlenstoffs Vorgänge des intermediären Stoffwechsels werden erkennen können, die in Harnuntersuchungen nicht zum Ausdruck kommen. Die Nierentätigkeit greift hier aktiv ein und verdeckt zweifellos manche wichtige Prozesse. Bekannt ist es, dass in Hungerversuchen der Harn-Stickstoff nach 24 Stunden gewaltig sinkt, um auf diesem tiefen Niveau tagelang zu verharren. Die Stickstoff-Kurve im Blute zeigte dagegen am 2. Tage ein Steigen an, das dauernd anhält. Der tiefste Stand des Blut-Stickstoffs ist am 2. Fasttage vorhanden. Ich möchte daraus den Schluss ziehen, dass die Schwankungen im Blut-Stickstoff und -Kohlenstoff während des Hungerns keineswegs ausschliesslich durch Schlackenstoffe bedingt sind, sondern durch Stoffe, die im intermediären Stoffwechsel eine notwendige Rolle spielen.

Unsere Versuche 5 bis 7 bestätigen die Beobachtung, dass im Nüchternzustand Dextrosezufuhr, aber auch Maltose, einen deutlichen Anstieg des Blut-Kohlenstoffs verursacht. Diese Steigerung kann stundenlang anhalten und geht weit über die Steigerung hinaus, die durch die Hyperglykämie erklärt werden könnte. Ferner finden wir regelmässig bei dieser Versuchsanordnung nach Dextrosezufuhr ein deutliches, wenn auch nicht starkes Sinken des Blut-Stickstoffs.

Ebenso eindeutig verliefen die Insulinversuche: starkes Sinken der Kohlenstoff- und Stickstoff-Werte.

Wird Dextrose oder Insulin einem hungernden Tier verabreicht, so ist die Wirkung eine andere. Der unmittelbar nach dem Füttern von Dextrose starke Anstieg des Blut-Kohlenstoffs fällt aus, erst 3 bis 4 Stunden später tritt eine Erhöhung ein, die aber noch an den folgenden Tagen sehr wahrscheinlich wirksam ist. Unerwartet ist das umgekehrte Verhalten des Blut-Stickstoffs gegenüber dem Parallelversuch beim Normaltier. Hier ein deutliches Steigen des Blut-Stickstoffs, während das Normaltier ein Sinken desselben aufweist.

Dieses Resultat scheint deshalb unerwartet, weil gerade beim Hungertier die eiweissparende Wirkung des Zuckers durch Herabsetzung des Harn-Stickstoffs zutage tritt.

Zur Lösung der Frage, in welchen Bestandteilen des Blutes sich diese gewaltigen Schwankungen des Kohlenstoff- und Stickstoff-Gehaltes abspielen, haben wir Versuch No. 9 angestellt.

Eine blosse Berechnung spricht zwar schon dafür, dass diese Schwankungen nicht im Blutserum allein lokalisierbar sind. Wir finden z. B. Differenzen im Blut-Kohlenstoff von 1,5%, im Blut-Stickstoff von 0,7%; dies würde einer Schwankung im Eiweissgehalt des Blutserums von 3 bis 4% entsprechen. Diese Schwankungen würden mehr

als die Hälfte des Serumeiweisses ausmachen, was uns rein unmöglich erscheint.

Versuch No. 9 zeigt leider nicht so charakteristische Schwankungen, wie wir sie schon beobachteten. Dies mag vielleicht auf folgendem Umstand beruhen. Für die refraktometrische Serumeiweissbestimmung mussten wir jedesmal ca. 5 cm³ Gesamtblut zur Verfügung haben. Wir vollzogen zuerst diese Blutentnahme, und gleich darauf nahmen wir die wenigen Tropfen Blut, die für die Kohlenstoff-, Stickstoff- und Blutzuckerbestimmungen nötig waren. Es ist nicht ausgeschlossen, dass der Verlust von 5 cm³ bei einem Kaninchen schon an und für sich gewisse Veränderungen im Blute erzeugt, die für unsere Zwecke hinderlich gewesen sind. Immerhin ersehen wir aus diesem Versuch folgendes: Erstens stellen die Eiweisswerte im Serum eine sehr willkommene Bestätigung der Exaktheit unserer Mikro-Stickstoffbestimmungen dar.

Ferner ersehen wir, dass der Gesamtblut-Stickstoff und -Kohlenstoff nicht dem Serum-Stickstoff und -Kohlenstoff streng parallel verläuft. Wir möchten daher auch aus diesem Versuche den Schluss ziehen, dass an den Schwankungen des Gesamt-Kohlenstoffs und -Stickstoffs der Kohlenstoff und Stickstoff der Blutkörperchen wesentlich mitbeteiligt ist.

Schliesslich finden wir noch die Differenz, dass beim Hungertier die Dextrosezufuhr keine Säuerung des Blutes verursacht.

Wird dem Hungertiere Insulin injiziert, so sinkt wie beim Nüchtern-tier der Blut-Kohlenstoff; es findet aber kein Sinken des Blut-Stickstoffs statt.

Wird zur Bekämpfung der Insulinvergiftung Dextrose injiziert, so verhält sich dabei das Tier, was den Blut-Stickstoff anbelangt, ungefähr wie ein Hungertier. Der Blut-Stickstoff steigt deutlich an, der Blut-Kohlenstoff kann steigen, erreicht aber manchmal nicht die Nüchternwerte.

Wird das Tier nach mehrtägigem Hungern wieder gefüttert, so steigt der Blut-Kohlenstoff zu normalen Werten wieder an, allerdings mit grossen Schwankungen, dagegen bleibt der Blut-Stickstoff tagelang auf so niedrigen Werten, wie sie während der Hungerzeit nicht vorkamen.

Aus diesen Untersuchungen möchten wir folgende allgemeine Schlussfolgerungen ziehen:

1. Der Gesamt-Kohlenstoff und Gesamt-Stickstoff des Blutes sind raschen und gewaltigen Schwankungen unterworfen. Diese Schwankungen kommen im Harn nicht zum Ausdruck.
2. Es muss bei allen Stoffwechselversuchen streng zwischen dem Nüchtern- und dem Hungerzustande unterschieden werden. Die Stoffwechselvorgänge verlaufen dabei sehr verschieden.

3. Eine Nahrung, Dextrose, und der vorausgehende Hunger können einige Tage lang auf die Zusammensetzung des Blutes einwirken.
4. Unsere Versuche zeigen eindeutig die intimen Wechselbeziehungen zwischen dem Kohlenhydrat- und dem Eiweiss-Stoffwechsel im Blute.
5. Die Folgen der Insulinvergiftung sind mit der Hypoglykämie nicht erschöpft. Die Schwankungen im Blut-Kohlenstoff und Blut-Stickstoff beweisen, dass hier gewaltige, noch nicht klar zu übersehende Veränderungen vor sich gehen, die u. E. auf den Organismus tiefgreifender wirken als die Schwankungen des Blutzuckers.
6. An den Schwankungen im Kohlenstoff- und Stickstoff-Gehalt des Gesamtblutes müssen die Blutkörperchen beteiligt sein.

Basel, Medizinische Universitäts-Poliklinik.

Über die alkoholabspaltende Wirkung der Oxalsäure

von Ernst Waser und Kurt Sander.

(27. I. 25.)

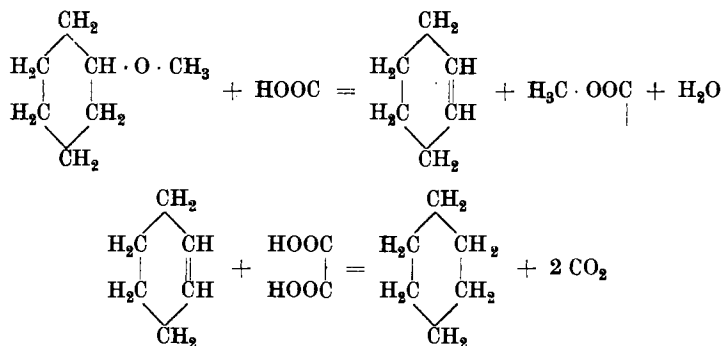
Es gibt eine grosse Zahl von Bildungs- und Darstellungsweisen ungesättigter Kohlenwasserstoffe aus Alkoholen, die sich der Schwefelsäure, des Kaliumbisulfats, des Phosphorpentoxyds, des Zinkchlorids und ähnlicher wasserentziehender Substanzen als Kondensationsmittel bedienen. Diesen stark kondensierend wirkenden Agentien ist auch die Oxalsäure beizuzählen, die von einer Reihe von Autoren verwendet wurde¹⁾, in neuerer Zeit besonders von *Zelinsky* und *Zelikow*²⁾ zur Herstellung von Cyclohexen, Menthen, Camphen, Methylfenchen aus den zugehörigen Alkoholen. Unter andern sollen auch der Weinsäure und der Citronensäure ähnliche Wirkungen zukommen, doch sind die Angaben darüber recht unsicher.

Wir haben gefunden, dass bei der Einwirkung von wasserfreier und unter Umständen auch von wasserhaltiger Oxalsäure auf Cyclohexylalkyläther in mehr oder weniger grossem Masse Abspaltung von Alkohol eintritt unter Bildung von Oxalester und Cyclohexen. In mehreren Fällen erhielten wir an Stelle oder neben dem ungesättigten Kohlenwasserstoff das gesättigte Cyclohexan, wobei anscheinend die Oxalsäure

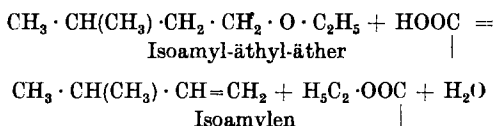
¹⁾ Ohne Anspruch auf Vollständigkeit seien die folgenden erwähnt: *Lorin*, Bl. [2] 5, 10 (1866); *Cahours* und *Demarçai*, C. r. 86, 993, 995 (1878); Bl. [2] 29, 488, 490 (1878); *C. A. F. Kahlbaum*, D. R. P. 66 866, Frdl. 3, 980; *Sajtzew*, J. pr. [2] 57, 39 (1898); *L. Knorr* und *P. Roth*, B. 40, 3355 (1907); usw.

²⁾ *Zelinsky* und *Zelikow*, B. 34, 3250 (1901); *Zelikow*, C. 1903, I. 162.

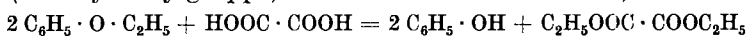
reduzierend auf das primär entstandene Cyclohexen eingewirkt haben muss:



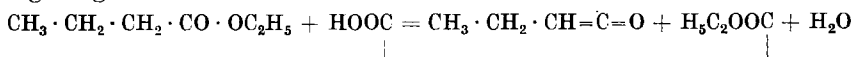
Wir haben die Reaktion ferner auf aliphatische Äther übertragen und dabei die entsprechenden Olefine nur in beinahe verschwindender Ausbeute entstehen gesehen, woraus man auf eine bedeutend grössere Stabilität der rein aliphatischen Äther gegenüber den gemischt alicyclisch-aliphatischen Äthern schliessen muss.



Merkwürdigerweise liess sich die alkoholabspaltende Wirkung der Oxalsäure auch bei gewissen Phenol- und Naphtol-äthern feststellen. So liefert z. B. Phenetol und vor allem Nerolin beim Erhitzen mit Oxalsäure recht beträchtliche Mengen Phenol, was nur so zu erklären ist, dass der Alkyl- (ev. Alkoxy-)Rest seinen Platz mit dem Wasserstoffatom (ev. Hydroxylgruppe) der Oxalsäure vertauscht¹⁾:



Es wurde versucht, auch bei Fettsäure-estern mit Hilfe der Oxalsäure eine Alkoholabspaltung zu erzwingen, in der Annahme, dadurch entweder zu einer neuartigen Acetessigesterreaktion oder zu einer neuen Bildungsweise für Ketene etwa im Sinne folgender Gleichung zu gelangen:



Es liess sich indessen keine Spur von Acetessigester oder Aceton, noch von Keten oder Cyclobutanion-derivaten nachweisen. Die Reaktion verlief stets im Sinne einer Wanderung des Alkylrestes vom Säureester zur Oxalsäure: es entstand in beträchtlichen Mengen die freie Säure neben Oxalester. Die Reaktion bietet also eine Art Gegenstück

¹⁾ Die Möglichkeit, dass bei dieser Versuchsanordnung C_2H_4 aus den Phenoläthern abgespalten wird, wurde dadurch widerlegt, dass sich in einem eigens daraufhin angelegten Versuch mit passender Apparatur keine Spur von Äthylen nachweisen liess.

zu der *Haller'schen* Alkoholyse, denn während bei der Umesterung der Fette das Glycerin durch Alkohol ersetzt wird, ist hier der Alkohol das Beständige, die Säure das Wechselnde.

Experimenteller Teil.

1. Hexahydro-anisol.

1 gr reines Hexahydro-anisol wurde mit überschüssiger, krystallisierter Oxalsäure eine Stunde am Rückfluss auf etwa 120° erhitzt, dann mit absteigendem Kühler destilliert. Die ganze Flüssigkeitsmenge ging unter 100° über und war gegen Brom stark ungesättigt. Vom ursprünglichen Cyclohexyl-methyl-äther liess sich keine Spur mehr nachweisen.

Dieser Versuch wurde in grösserem Masstabe mehrmals mit wasserfreier Oxalsäure unter verschiedenen Bedingungen wiederholt und es wurden dabei die folgenden Resultate erhalten:

| Angewendet: | | Dauer des Erhitzens | Erhalten: | | Demnach wurden zerlegt: | |
|------------------|----------------------|---------------------|------------|--------------------------------|-------------------------|----|
| Hexahydro-anisol | Oxalsäure wasserfrei | | Cyclohexan | unverändertes Hexahydro-anisol | Hexahydro-anisol | gr |
| gr | gr | h | gr | gr | gr | % |
| 11 | 18 | 1 | 0,4 | 6,5 | 4,5 | 41 |
| 11 | 18 | 3 | 1,2 | 4,6 | 6,4 | 58 |
| 11 | 18 | 6 | 0,1 | 3,8 | 7,2 | 66 |

Die quantitative Bestimmung des entstehenden Kohlenwasserstoffs wurde durch seine Flüchtigkeit so erschwert, dass wir darauf verzichteten. Um so mehr Gewicht wurde auf die restlose Gewinnung des unveränderten Hexahydro-anisols gelegt, so dass die nicht wieder erhaltenen Mengen desselben als durch die Oxalsäure in Kohlenwasserstoff und Methylalkohol zerlegt gelten können.

In einem weitem Versuch wurden 33 gr Hexahydro-anisol mit 54 gr wasserfreier Oxalsäure 2 Stunden auf 150° erhitzt und bei der Aufarbeitung folgende Zahlen erhalten: Ungefähr 25 gr des Reaktionsgemisches destillierten unter 90°, der Rest bis 140°. Bei der nachfolgenden Fraktionierung wurden ähnliche Werte erhalten, wobei sich das unter 90° siedende Destillat als ein aus zwei Schichten bestehendes Gemisch aus Methylalkohol, Cyclohexen und wenig Cyclohexan erwies. Es wurde zur Entfernung des Methylalkohols mit Wasser ausgeschüttelt, die Kohlenwasserstoffe mit Natrium getrocknet und destilliert.

5,45 gr des von 79—85° siedenden Kohlenwasserstoffgemisches wurden in Eisessig gelöst und mit Wasserstoff und Platinschwarz hydriert. Dabei wurden 1458 cm³ H₂ (0°, 760 mm) statt wie berechnet 1487 cm³ aufgenommen: es hatten sich also auch in diesem Versuch etwas über 2% gesättigtes Cyclohexan gebildet.

Das hydrierte Produkt siedete von 78,5 bis 80,0° unter 723 mm (korr.), zeigte die Dichte

$$D_{40}^{20} = 0,7784, \text{ ferner } n_D^{20} = 1,42605 \text{ (Mol. Refr. Ber. 27,71; Gef. 27,70)}$$

und entsprach somit in allen physikalischen Daten dem Cyclohexan.

Der nebenbei entstandene Methylalkohol wurde einmal durch seinen p-Nitrobenzoësäure-ester (Smp. 94°) und dann auch durch Oxydation zu Formaldehyd (Reaktion mit fuchsinschwefliger Säure positiv, usw.) nachgewiesen.

2. Hexahydro-phenetol.

22 gr frisch destilliertes Hexahydro-phenetol (Sdp. 146°) wurden mit 36 gr wasserfreier Oxalsäure 3 Stunden auf eine Ölbadtemperatur von 160° erhitzt. Beim nachfolgenden Destillieren gingen etwas mehr als 19 gr (ca. 87%) unterhalb 81° über. Durch Auswaschen mit Wasser wurde vom Äthylalkohol (p-Nitrobenzoësäure-ester, Smp. 55°) getrennt und der Kohlenwasserstoff nach dem Trocknen über Natrium destilliert.

$$\text{Sdp. } 81,5^{\circ} \text{ (korr.); } D_{40}^{20} = 0,8112; n_D^{20} = 1,44376 \text{ (Mol. Refr. Ber. 27,24; Gef. 26,88)}$$

Der Kohlenwasserstoff erwies sich also als Cyclohexen, und es war ihm anscheinend kein Cyclohexan beigemischt.

3. Isoamyl-äthyl-äther.

In Anbetracht der Flüchtigkeit und des tiefen Siedepunktes des zu erwartenden Kohlenwasserstoffs wurden die Versuche mit diesem und den beiden folgenden, aliphatischen Äthern im Einschmelzrohr vorgenommen. Nach vorsichtigem Öffnen des Rohres wurde der Inhalt mit Chloroform extrahiert und mit Brom-Chloroformlösung titriert.

| Angewendet: | | Dauer des Erhitzens | Temperatur | Durch Titration ermittelter Gehalt an Isoamylen |
|---------------|-----------|---------------------|------------|---|
| Isoamyl-äther | Oxalsäure | | | |
| gr | gr | h | °C | % |
| 5 | 10 | 6 | 120 | 0,75 |
| 5 | 10 | 6 | 140 | 0,75 |
| 5 | 10 | 6 | 160 | 0,85 |
| 5 | 3,9 | 10 | 120 | 0,59 |
| 5 | 19,5 | 10 | 120 | 0,66 |

4. Isoamyl-methyl-äther.

Die Versuche mit diesem aus Isoamylalkohol und Methylalkohol durch Destillation mit 85-proz. Schwefelsäure gewonnenen Äther zeitigten ein fast identisches Ergebnis: die Ausbeuten an Kohlenwasserstoff waren minim und bewegten sich um 0,25%.

5. *n*-Hexyl-äthyl-äther.

Der Äther wurde gewonnen durch Mischen von 100 gr Äthylalkohol mit 200 gr 85-proz. Schwefelsäure, Zusetzen von 100 gr *n*-Hexylalkohol und Erhitzen im Ölbad. Bei 140° destillierte ein Öl über, das nach dem Ausschütteln mit Wasser getrocknet und rektifiziert wurde. Der Vorlauf enthielt u. a. Butyläthylen, er siedete zwischen 33 und 120°, während die Hauptmenge des gesuchten Äthers (ca. 20 gr) zwischen 136 bis 142° übergang. Bei nochmaliger Rektifikation wurde die Hauptmenge zwischen 140,7 bis 142,2° unter 730 mm (Hg-Faden des Normalthermometers im Dampf) aufgefangen.

$D_{40}^{60} = 0,7911$; $D_{47}^{20} = 0,7743$; $n_D^{20} = 1,40126$ (Mol. Refr. Ber. 40,79; Gef. 40,86)

Ein Teil Äther (5 gr) wurde mit zwei Teilen wasserfreier Oxalsäure im Einschmelzrohr 6 Stunden auf 140°, in einem zweiten Versuch 6 Stunden auf 160° erhitzt. Im ersten Falle entstanden 1,15%, im zweiten 1,07% *n*-Butyläthylen, dessen Menge durch Titration mit eingestellter Brom-Chloroformlösung ermittelt wurde.

6. *Anisol*.

Trotz mehrfacher Variation der Versuchsbedingungen gelang es nicht, aus dem Phenol-methyl-äther mehr als gerade nachweisbare Spuren von Phenol zu erhalten.

7. *Phenetol*.

Viel besser gelang die Spaltung des Phenol-äthyl-äthers. Das frisch destillierte, reine Phenetol wurde mit Oxalsäure in einem Rundkolben mit Rückflusskühler im Ölbad erhitzt. Nach Beendigung des Erhitzens wurde mit Wasser versetzt, mit Soda neutralisiert und mit Äther mehrmals ausgeschüttelt. Der ätherischen Lösung wurde das Phenol durch Schütteln mit 5-proz. Natronlauge entzogen und aus dieser durch Ansäuern, Ausäthern und Abdampfen des Äthers abgeschieden und zur Wägung gebracht. Die vom Phenol befreite, erste ätherische Lösung wurde eingedampft, mit alkoholischer Kalilauge 1 Stunde gekocht und die durch Verseifung des Oxalesters entstandene Oxalsäure durch Titration mit Kaliumpermanganat bestimmt. Das unveränderte Phenetol wurde durch Ausäthern, Trocknen und Abdampfen der ätherischen Lösung in tarierten Kolben zur Wägung gebracht.

Die Versuche mit Phenyl-propyläther usw. wurden genau gleich aufgearbeitet.

| Angewendet: | | Dauer des Erhitzens h | Temperatur des Ölbad °C | Erhalten | | | Zurückgew. Phenetol gr |
|----------------|-----------------|--------------------------|-------------------------------|--------------|------|-----------------|------------------------------|
| Phenetol gr | Oxalsäure gr | | | Phenol gr | % | Oxalester gr | |
| 12 | 18 | 1 | 190 | 1,0 | 8,3 | — | 11 |
| 12 | 18 | 3 | 190 | 0,7 | 5,8 | 0,41 | 7 |
| 12 | 18 | 6 | 190 | 1,5 | 16,3 | — | ca. 6 |
| 12 | 18 | 12 | 190 | 1,5 | 16,3 | 0,66 | ca. 5 |

8. *Phenyl-propyl-äther.*

| Angewendet: | | Dauer des Erhitzens | Temperatur des Ölbadens | Erhalten | | | Zurückgew. Äther |
|-------------|-----------|---------------------|-------------------------|----------|-----------|-------|------------------|
| Äther | Oxalsäure | | | Phenol | Oxalester | Äther | |
| gr | gr | h | °C | gr | % | gr | gr |
| 9 | 12 | 1 | 190 | 1,05 | 16,9 | 0,11 | — |
| 9 | 12 | 3 | 190 | 1,30 | 20,1 | 0,12 | — |
| 9 | 12 | 6 | 190 | 1,30 | 20,1 | 0,06 | — |

9. *Phenyl-butyl-äther.*

Dieser Äther zeigte trotz mehrfacher Abänderung der Versuchsbedingungen keine Tendenz zur Abspaltung von Alkyl.

10. *Naphtol-äther.*

1 Teil dieser Äther (z. B. 10 gr) wurde mit zwei Teilen wasserfreier Oxalsäure 6 Stunden im Ölbad auf 150 bis 160° Badtemperatur erhitzt und das Reaktionsgemisch wie oben geschildert aufgearbeitet. Es ergaben sich die folgenden Resultate:

| Angewendet: | | Dauer des Erhitzens | Ölbad-Temperatur | Erhalten Naphtol | |
|--|-----------|---------------------|------------------|------------------|-------|
| Äther | Oxalsäure | | | gr | % |
| | gr | h | °C | | |
| 10 gr α -Naphtol-methyl-äther | 20 | 6 | 150 | 0,85 | 9,33 |
| 10 gr α -Naphtol-äthyl-äther | 20 | 6 | 150 | 1,1 | 13,14 |
| 7,5 gr β -Naphtol-methyl-äther (Nerolin) . . | 15+15 | 4 | 160 | 4,3 | 62,95 |
| 10 gr β -Naphtol-äthyl-äther | 20 | 6 | 150 | 1,65 | 19,71 |

Die Versuche, Buttersäure-äthyl- und -methylester, Bernsteinsäure-äthyl- und -methylester und Essigsäure-äthylester mit wasserfreier Oxalsäure zu erhitzen, lieferten so wenig ermutigende Resultate, dass auf ihre genaue Wiedergabe hier verzichtet wird unter Hinweis auf die Dissertationsschrift des Einen von uns.

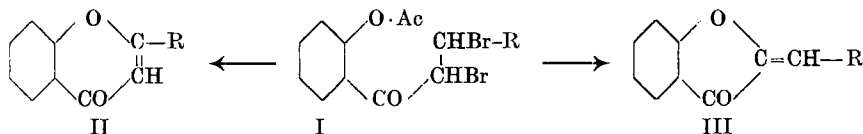
Zürich, Chemisches Laboratorium der Universität.

Synthese des 2'-Chlorflavons und des 2'-Chlorflavonols

von Albert Röthlisberger.

(4. II. 25.)

Die Ursache, warum o-Acetoxy-chalkon-dibromide (I) bei der Behandlung mit alkoholischem Kali bald Flavone (II), bald Oxindogenide (III) oder Gemische¹⁾ beider liefern, ist bis heute noch nicht einwandfrei aufgeklärt:

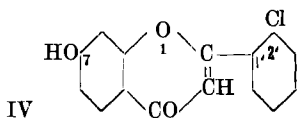


v. Kostanecki und *Tambor*²⁾ führen die Bildung des 6- oder 5-gliedrigen Ringes auf die mehr oder weniger leichte Verseifbarkeit der o-Acetoxy-chalkon-dibromide zurück, während *K. v. Auwers* und *L. Anschütz*³⁾ der Ansicht sind, dass es auf die Bedingungen (Konzentration der Lauge und Temperatur) ankommt, unter denen man das Alkali auf die genannten Chalkonderivate einwirken lässt.

Zur Aufklärung dieser Anschauungen wurden nach dem Verfahren von *v. Kostanecki*⁴⁾ mit warmer, konzentrierter Lauge und nach *v. Auwers* und *Anschütz*⁵⁾ mit verdünnter Lauge bei gewöhnlicher Temperatur und in der Wärme o-Acetoxy-chalkon-dibromide verseift.

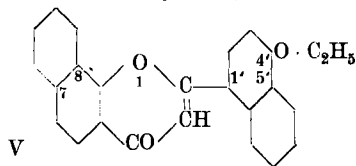
Es wurden nur „Flavone“ aus folgenden Chalkonderivaten erhalten:

2-Chlor-2'-oxy-4'-methoxy-chalkon
(o-Chlorbenzaldehyd + Paeonol)



7-Oxy-2'-chlorflavon⁶⁾ IV.

2,3,3',4'-Dibenzolo-4-äthoxy-2'-oxy-chalkon
(2-Aceto-1-naphtol + α -Naphtolaldehyd-äthyläther)



7,8,5',6'-Dibenzolo-4'-äthoxyflavon⁷⁾ V.

¹⁾ *v. Kostanecki* und *Osius*, B. **32**, 324 (1899).

²⁾ *Ibid.* **32**, 2268 (1899).

⁴⁾ B. **32**, 1038 (1899).

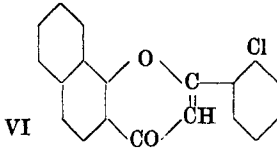
³⁾ B. **54**, 1543 (1921).

⁵⁾ B. **54**, 1556 (1921).

⁶⁾ *Charles-Adolphe Valloton*, Jahrb. d. phil. Fak. II d. Univ. Bern, Bd. III, 145 (1923). Die Diss. (Synthese des 7-Oxy-2'-chlorflavons) ist in der Berner Stadtbibliothek deponiert (1922).

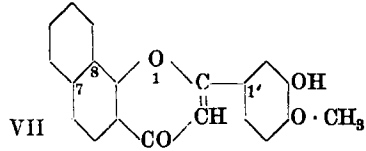
⁷⁾ Nomenklatur: *Stelzner*, Literaturregister der organ. Chemie, Bd. III, 37 (1921). — *Paul Haller*, Jahrb. d. phil. Fak. II d. Univ. Bern, Bd. IV, 11 (1924).

2-Chlor-2'-oxynaphto-chalkon
(o-Chlorbenzaldehyd + 2-Aceto-1-naphtol)



2'-Chlor- α -naphtoflavin¹⁾ VI.

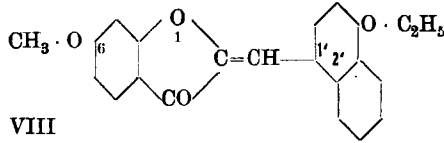
2',3-Dioxy-4-methoxy-3',4'-benzolo-chalkon
(Isovanillin + 2-Aceto-1-naphtol)



3'-Oxy-4'-methoxy-7,8-benzoloflavin²⁾ VII.

Das aus Paeonol und dem Äthyläther des α -Naphtolaldehyds erhaltene 2'-Oxy-4'-methoxy-2,3-benzolo-chalkon lieferte hingegen ein Oxindogenid, das

6-Methoxy-4'-äthoxy-2',3'-benzolo-benzalcumaranon³⁾ VIII.



VIII

Ganz merkwürdig verhalten sich die aus o-Oxy-acetophenon und aromatischen Aldehyden dargestellten Flavone.

Das 2-Acetoxy-benzal-acetophenon-dibromid⁴⁾ liefert, nach dem Verfahren von *v. Kostanecki* verseift, das Flavon; das 5'-Brom-2'-acetoxy-benzal-acetophenon-dibromid⁵⁾, das 2-Bromflavon.

Aus dem 2'-Oxy-piperonal-acetophenon entsteht durch energische Verseifung das Piperonal-cumaranon⁶⁾, während *v. Auwers* und *Anschütz*⁷⁾ nach ihrem milden Verfahren den Methylenäther des 3'-4'-Dioxyflavons erhielten.

Ebenso verhält sich das 2'-Oxy-anisal-acetophenon von *Herstein* und *v. Kostanecki*; es entsteht das 4'-Methoxy-benzal-cumaranon⁸⁾, oder das 4'-Methoxyflavon⁹⁾.

Das 2'-Acetoxy-2-methoxy-chalkondibromid gibt nach *v. Kostanecki* der Verseifung unterworfen, das 2'-Methoxy-flavon¹⁰⁾.

Da an Hand dieser Beispiele die Bildung des γ -Pyroneinges oder eines Oxindogenids im Zusammenhange mit den in den „Chalkonen“ vorhandenen Substituenten gebracht werden muss, untersuchte ich das

¹⁾ *Paul Haller*, Diss. (Synthese des 2'-Chlor- α -Naphtoflavons), Berner Stadtbibliothek (1923).

²⁾ *Max Henzi*, Jahrb. d. phil. Fak. II d. Univ. Bern, Bd. IV, 92 (1924).

³⁾ *Hans Müller*, ibidem, S. 82.

⁴⁾ *Feuerstein* und *v. Kostanecki*, B. 31, 1758 (1898).

⁵⁾ *v. Kostanecki* und *A. Ludwig*, B. 31, 2952 (1898).

⁶⁾ *Feuerstein* und *v. Kostanecki*, B. 32, 316 (1899).

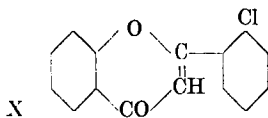
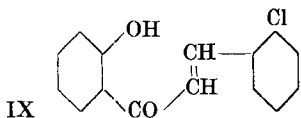
⁷⁾ B. 54, 1558 (1921).

⁸⁾ B. 32, 319 (1899).

⁹⁾ *v. Auwers* und *Anschütz*, B. 54, 1557 (1921).

¹⁰⁾ *J. Margulies*, Helv. 2, 107 (1919).

2-Chlor-2'-oxy-chalkon IX.



4,2 gr o-Chlorbenzaldehyd (1 Mol.) und 4,05 gr o-Oxyacetophenon (1 Mol.) werden in 20 gr Alkohol aufgelöst und unter gutem Schütteln mit 8 gr 50-proz. Natronlauge versetzt. Nach einstündigem Stehen bei ca. 50° erhält man eine klare, rote Flüssigkeit. Diese wird in 1/2 Liter Wasser eingegossen, mit verdünnter Salzsäure versetzt, worauf das 2-Chlor-2'-oxy-chalkon in gelbroten Flocken ausfällt. Aus Alkohol umkrystallisiert, erhält man es in zitronengelben Nadelchen vom Smp. 102°. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist grünstichig-gelb und nicht orange.

0,1020 gr Subst. gaben 0,2610 gr CO₂ und 0,0410 gr H₂O

0,1896 gr Subst. gaben 0,1050 gr AgCl

| | | | |
|---|--------------|--------|-----------|
| C ₁₅ H ₁₁ O ₂ Cl | Ber. C 69,63 | H 4,29 | Cl 13,71% |
| Gef. „ | 69,80 | „ 4,49 | „ 13,70% |

Das *Acetylprodukt* wird aus Schwefelkohlenstoff in derben, gelblich gefärbten, zu Büscheln vereinigten, prismatischen Krystallen erhalten, welche bei 49° weich werden und bei 52° schmelzen.

0,2386 gr Subst. gaben 0,5920 gr CO₂ und 0,0920 gr H₂O

0,2180 gr Subst. gaben 0,1042 gr AgCl

| | | | |
|---|--------------|--------|-----------|
| C ₁₇ H ₁₃ O ₃ Cl | Ber. C 67,88 | H 4,35 | Cl 11,79% |
| Gef. „ | 67,69 | „ 4,31 | „ 11,82% |

2-Chlor-2'-acetoxy-chalkon-dibromid.

1 gr 2-Chlor-2'-acetoxy-chalkon wird in wenig Chloroform aufgelöst und unter Umschütteln tropfenweise mit 0,532 gr Brom (2 At.) versetzt. Das aus einem Gemische von Äther und Methylalkohol umkrystallisierte Bromprodukt stellt weisse Nadelchen dar. Smp. 92°.

0,2082 gr Subst. gaben 0,3380 gr CO₂ und 0,0520 gr H₂O

| | | |
|--|--------------|---------|
| C ₁₇ H ₁₃ O ₃ ClBr ₂ | Ber. C 44,31 | H 2,84% |
| Gef. „ | 44,28 | „ 2,79% |

Auf gleiche Weise wird das 2-Chlor-2'-oxy-chalkon-dibromid erhalten. Aus Chloroform-Methylalkohol krystallisiert dasselbe in schwach gelb gefärbten Prismen vom Smp. 171°.

0,2040 gr Subst. gaben 0,3204 gr CO₂ und 0,0460 gr H₂O

| | | |
|---|--------------|---------|
| C ₁₅ H ₁₁ O ₂ Cl Br ₂ | Ber. C 43,03 | H 2,65% |
| Gef. „ | 42,84 | „ 2,52% |

2'-Chlorflavon X (Formel siehe oben).

1 gr 2-Chlor-2'-acetoxy-chalkondibromid (1 Mol.) wird nach der Methode von v. Kostanecki¹⁾ in wenig Methylalkohol aufgelöst und die heisse Lösung mit 1 gr 50-proz. Kalilauge (4 1/2 Mol. KOH) unter Um-

¹⁾ B. 31, 698 (1899).

schütteln versetzt. Die gelbe Farbe der Lösung schlägt dabei in Gelbrot um, und es scheiden sich filzige Nadelchen aus. Nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Äther-Methylalkohol bildet das Verseifungsprodukt lange, weisse Nadeln vom Smp. 119°. Mit konz. Schwefelsäure betupft, färben sich die Nadeln gelb und lösen sich in dieser Säure mit grünstichig-gelber Farbe auf.

0,1840 gr Subst. gaben 0,4730 gr CO₂ und 0,0610 gr H₂O

0,1690 gr Subst. gaben 0,0938 gr AgCl

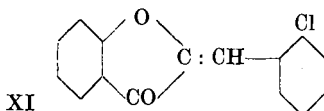
C₁₅H₉O₂Cl Ber. C 70,17 H 3,53 Cl 13,81%

Gef. „ 70,13 „ 3,70 „ 13,73%

Nach dieser Methode wurde auch das 2-Chlor-2'-oxy-chalkon-dibromid in das 2'-Chlorflavon übergeführt.*

Werden die beiden Bromprodukte in alkoholischer Lösung bei gewöhnlicher Temperatur, oder in der Hitze mit 8-proz. Natronlauge verseift, so bildet sich ebenfalls das 2'-Chlorflavon, das vollkommen verschieden ist von dem

2'-Chlor-benzal-cumaranon XI.



1,04 gr Cumaranon (1 Mol.) und 1,4 gr o-Chlorbenzaldehyd (1 Mol.) wurden in 15 cm³ Alkohol aufgelöst und bei 50—60° mit 3 cm³ 20-proz. Natronlauge versetzt, worauf sich bald gelbe Nadelchen abschieden. Diese wurden abfiltriert, mit Alkohol gewaschen und aus Äther-Methylalkohol umkrystallisiert. Smp. 141°. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist grünstichig-gelb. Mit derselben Säure betupft, färben sich die Krystalle orange.

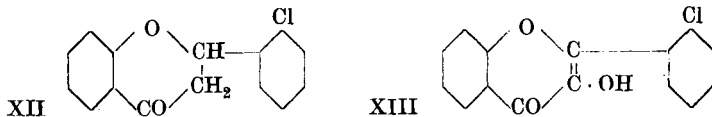
0,2014 gr Subst. gaben 0,5170 gr CO₂ und 0,0640 gr H₂O

0,2080 gr Subst. gaben 0,1162 gr AgCl

C₁₅H₉O₂Cl Ber. C 70,17 H 3,53 Cl 13,81%

Gef. „ 70,03 „ 3,55 „ 13,82%

2'-Chlor-flavanon XII.



Das nach der von *v. Kostanecki*, *Lampe* und *Tambor*¹⁾ ausgearbeiteten Methode dargestellte 2'-Chlorflavanon bildet Nadelchen, denen noch etwas unverändertes „Chalkon“ beigemischt ist. Die Nadelchen werden abfiltriert, getrocknet und zur Entfernung des „Chalkons“ nach dem Verfahren von *K. Freudenberg* und *L. Orthner*²⁾ mehrere Male mit Fasertonerde und Ligroin in der Wärme behandelt und schliesslich aus Methylalkohol umkrystallisiert.

¹⁾ B. 37, 784 (1904).

²⁾ B. 55, 1749 (1922).

Die rein weissen, zu Büscheln vereinigten Prismen schmelzen bei 103° und lösen sich in konz. Schwefelsäure mit grünstichig-gelber Farbe auf.

| | | |
|---|--|------------------|
| 0,2080 gr Subst. | gaben 0,5304 gr CO ₂ und 0,0810 gr H ₂ O | |
| 0,2190 gr Subst. | gaben 0,1214 gr AgCl | |
| C ₁₅ H ₁₁ O ₂ Cl | Ber. C 69,62 | H 4,28 Cl 13,71% |
| | Gef. „ 69,56 | „ 4,35 „ 13,71% |

Isonitroso-2'-chlor-flavanon.

Eine Lösung von 2 gr 2'-Chlor-flavanon in 100 cm³ Alkohol wurde bei 40—50° mit 25 cm³ Salzsäure (1,19) und 4 gr Amylnitrit versetzt. Das mit Wasser ausgefällte Isonitrosoprodukt wurde vom unangegriffenen 2'-Chlor-flavanon durch Behandeln mit verdünnter Natronlauge getrennt, die alkalische Lösung mit verdünnter Essigsäure angesäuert, und der hellgelbe Niederschlag aus Äther-Alkohol umkrystallisiert.

Das nach zweimaligem Umkrystallisieren erhaltene gelbe Pulver, das keine bestimmte Krystallform zeigte, schmilzt bei langsamem Erhitzen bei 142°, bei raschem Erhitzen bei 158—159°.

| | | |
|--|--|--|
| 0,1820 gr Subst. | gaben 7,9 cm ³ N ₂ (16°, 717 mm) | |
| C ₁₅ H ₁₀ O ₃ NCl | Ber. N 4,87% | |
| | Gef. „ 4,82% | |

2'-Chlor-flavonol XIII (Formel siehe oben).

Eine siedende Lösung von Isonitroso-2'-chlor-flavanon in Eisessig wurde portionenweise und unter stetem Kochen mit heisser, 10-proz. Schwefelsäure versetzt. Die abgeschiedenen Nadelchen werden aus Äther-Methylalkohol umkrystallisiert. Nach zweimaligem Umkrystallisieren erhält man das Flavonolderivat in derben, langen, weissen Nadelchen, die, trotz Behandeln mit Tierkohle, ihren Stich ins Rötliche nicht verloren. Rein weiss erhielt ich den Körper durch Verseifen des Acetylproductes. Der Schmelzpunkt des über die Acetylverbindung gereinigten 2'-Chlor-flavonols liegt bei 178°.

| | | |
|--|--|---------|
| 0,1840 gr Subst. | gaben 0,4460 gr CO ₂ und 0,0570 gr H ₂ O | |
| C ₁₅ H ₉ O ₃ Cl | Ber. C 66,06 | H 3,32% |
| | Gef. „ 66,12 | „ 3,46% |

Acetylproduct. Aus Äther-Methylalkohol weisse, prismatische Krystalle, die bei 143° schmelzen.

| | | |
|---|--|---------|
| 0,1734 gr Subst. | gaben 0,4120 gr CO ₂ und 0,0540 gr H ₂ O | |
| C ₁₇ H ₁₁ O ₄ Cl | Ber. C 64,86 | H 3,52% |
| | Gef. „ 64,82 | „ 3,48% |

Wird das 2'-Chlor-benzal-cumaranon XI in Chloroform gelöst und mit 2 Atomen Brom bromiert, so entsteht das Dibromid, das aus Alkohol umkrystallisiert, in weissen, derben, prismatischen Krystallen erhalten wird, die unter Zersetzung bei 194° schmelzen.

| | | |
|---|--|---------|
| 0,1910 gr Subst. | gaben 0,3020 gr CO ₂ und 0,0400 gr H ₂ O | |
| C ₁₅ H ₉ O ₂ ClBr ₂ | Ber. C 43,24 | H 2,17% |
| | Gef. „ 43,13 | „ 2,34% |

Dieses 2'-Chlor-benzal-cumaranon-dibromid konnte nach dem Verfahren von *K. v. Auwers* und *K. Müller*¹⁾ glatt in das 2'-Chlor-flavonol XIII überführt werden.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, an dieser Stelle Herrn Prof. *Tambor* für die vielseitige Unterstützung und Förderung der vorliegenden Arbeit meinen aufrichtigsten Dank auszusprechen.

Bern, Institut für organische Chemie.

Notizen über katalytische Hydrierung mit Wasserstoff und Platin

von *Ernst Waser*.

(7. II. 25.)

Einige in den letzten Jahren beobachtete Anomalien im Verlaufe von katalytischen Hydrierungen veranlassen mich, diese Beobachtungen gemeinsam mit einigen neuen Hydrierungen und mit Bemerkungen zu Arbeiten anderer Autoren im folgenden zusammengefasst den Fachgenossen bekanntzugeben und damit vielleicht zur Veröffentlichung ähnlicher Erfahrungen anzuregen.

Hexahydro-benzoësäure ist dank der Methode der katalytischen Hydrierung eine recht leicht zugängliche Substanz geworden. Sie wurde bisher aus Benzoësäure in ätherischer²⁾ und in essigsaurer Lösung mit Platinschwarz³⁾ oder mit kolloidem Platin⁴⁾ durch Schütteln in Wasserstoffatmosphäre bei Zimmertemperatur gewonnen⁵⁾.

Wir benötigten ein gewisses Quantum der hydrierten Säure und, um die Herstellungsmethode ein wenig zu variieren, verwandten wir zur Hydrierung zuerst benzoësaures Natrium in wässriger Lösung, nachher eine Suspension von Benzoësäure und 0,1 Mol. Ätznatron in Wasser. Im ersten Falle stand die Hydrierung schon sehr bald still und war durch kein Mittel mehr zu beleben, im zweiten Falle ging die Absorption von Wasserstoff so langsam vor sich, dass in absehbarer Zeit nicht zum Ziele zu kommen war.

Hierauf verwandten wir reinen, 95-proz. Alkohol als Lösungsmittel und hydrierten eine kalt gesättigte Lösung von Benzoësäure, die sehr regelmässig pro Tag 2,5 l Wasserstoff aufnahm. Dabei bildeten sich im ersten Versuch 40%, im zweiten Versuch 32% Hexahydro-benzoëssäure-äthylester neben entsprechenden Mengen freier, hydrierter Säure.

¹⁾ B. 41, 4238 (1906).

²⁾ *R. Willstätter* und *E. W. Mayer*, B. 41, 1475 (1908).

³⁾ *R. Willstätter* und *D. Hatt*, B. 45, 1476 (1912).

⁴⁾ *A. Skita* und *W. H. Meyer*, B. 45, 3592 (1912); *A. Skita*, A. 431, 1 (1923).

⁵⁾ Auf die Versuche von *Sabatier* und von *Ipatiew*, die mit Nickel bzw. Nickel-oxyd bei erhöhter Temperatur und (*Ipatiew*) bei erhöhtem Druck arbeiteten, soll hier nicht eingegangen werden.

Wir bemühten uns, festzustellen, in welcher Phase des Vorgangs die Veresterung der Säure eintrat. Wenn man Benzoësäure in alkoholischer Lösung bei Gegenwart von Luft mit oder ohne Platinzusatz tage- und wochenlang schüttelt, tritt nicht die geringste Esterbildung ein. Ebensowenig konnte Esterifizierung beobachtet werden, als die gleichen Versuche mit Hexahydro-benzoësäure in alkoholischer Lösung vorgenommen wurden. Schliesslich wurde noch reine Hexahydro-benzoësäure in alkoholischer Lösung mit Platinschwarz in Wasserstoffatmosphäre wochenlang geschüttelt, wieder ohne Erfolg. Es bleibt somit nur übrig, anzunehmen, dass die Veresterung während des Hydrierungsvorganges und begünstigt durch die Anwesenheit von Platin-katalysator und Wasserstoff eintritt.

Eine ähnliche merkwürdige Beobachtung machten wir, als wir Nitro-antipyrin in Eisessiglösung mit Hilfe von Wasserstoff und Platinschwarz reduzieren wollten. Dabei entstand anstelle von Amino-antipyrin fast quantitativ N-Acetyl-amino-antipyrin. In diesem Falle ist allerdings anzunehmen, dass die Kondensation hauptsächlich vom Eisessig verursacht wird, dessen wasserentziehende Wirkung ja bekannt ist¹⁾. Wahrscheinlich spielt aber auch das Platin eine Rolle bei diesem bei gewöhnlicher Temperatur verlaufenden Vorgange, denn *H. Thoms* und *J. Schnupp*²⁾, die Nitro-antipyrin in Eisessiglösung mit Palladium zu Amino-antipyrin reduzierten, bemerken in ihren Angaben nichts, das auf einen ähnlichen Vorgang schliessen liesse.

Die umgekehrte Erscheinung, nämlich Verseifung, wurde beobachtet, als Vanilliden-hippursäure in alkoholischer Lösung zur Benzoylverbindung des Vanilliden-alanins hydriert werden sollte. Unter den Reaktionsprodukten wurde Benzoësäure-äthylester gefunden, der durch Abspaltung von Benzoësäure aus der Vanilliden-hippursäure und durch nachfolgende Veresterung unter denselben Bedingungen, wie sie oben geschildert wurden, oder dann durch direkte Alkoholyse hervorgegangen sein muss.

Die im folgenden noch geschilderten Versuche über Hydrierung von Antipyrin, Zimmtalkohol und Sebacin säure-dichlorid bieten keinen Anlass zu weiteren Erörterungen.

Beschreibung der Versuche.

1. Benzoësäure. (Mit Dr. *H. Sommer*.)

Hydriert man Benzoësäure in äthylalkoholischer Lösung mit Platinschwarz und Wasserstoff bei Zimmertemperatur und unter ganz geringem Überdruck, so entstehen 32—40% Hexahydro-benzoësäure-äthylester und 68—60% freie Hexahydro-benzoësäure. Die Hydrierungsflüssigkeiten wurden vom Platin abfiltriert, letzteres wurde nach-

¹⁾ Immerhin geht Amino-antipyrin erst beim Kochen mit Eisessig in Acetyl-amino-antipyrin über. (*Knorr* und *Stolz*, A. **293**, 64 (1896).)

²⁾ *H. Thoms* und *J. Schnupp*. A. **434**, 296 (1923).

gewaschen und der grösste Teil des Lösungsmittels bei möglichst tiefer Temperatur im Vakuum verjagt, der Rückstand in Äther aufgenommen und mehrmals mit eiskalter 2-n. Natriumcarbonatlösung ausgeschüttelt. Die ätherische Lösung lieferte nach dem Trocknen über Natriumsulfat und nach dem Verdampfen den äusserst intensiv und anhaftend riechenden Ester, die Sodalösung nach dem Ansäuern und Filtrieren die freie Säure.

Wurde Benzoësäure unter völlig gleichen Bedingungen in butylalkoholischer Lösung hydriert, so entstand vorwiegend Hexahydrobenzoësäure, während sich der Butylester nur in Spuren bildete und nur durch den Geruch nachweisbar war.

Wurde unter sonst gleichen Bedingungen Isoamylalkohol oder Nonylalkohol als Lösungsmittel verwendet, so bildete sich ausschliesslich Hexahydrobenzoësäure, während die Esterbildung vollständig unterblieb.

Um festzustellen, in welchem Zeitpunkt sich die Esterbildung vollzieht, wurde sowohl Benzoësäure, wie Hexahydrobenzoësäure in alkoholischer Lösung mit und ohne Platin in Luft und schliesslich auch in Wasserstoffatmosphäre geschüttelt. Aliquote Teile der Lösung wurden vor, während und nach dem Versuch mit n. Kalilauge und Phenolphthaleïn als Indikator titriert, um die Esterbildung zu verfolgen:

a) 25 gr Benzoësäure gelöst in 80 cm³ Alkohol. Die Lösung wurde in zwei Teile geteilt und der eine mit, der andere ohne Platin in Luft geschüttelt. Zur Titration wurden je 5 cm³ Lösung verwendet:

| | Es wurden beim | |
|---|--|---|
| | Versuch ohne Pt verbraucht cm ³ KOH | Versuch mit Pt verbraucht cm ³ KOH |
| Bei Beginn des Versuches | 8,79 | 8,77 |
| nach 24-std. Stehen | 8,94 | 8,62 |
| nach 7 Tagen Stehen | 8,70 | 8,44 |
| nach weitem 8 Tagen Schütteln | 9,06 | 9,03 |

b) 20 gr Hexahydrobenzoësäure gelöst in 60 cm³ Alkohol, Versuchsordnung wie oben. Zur Titration je 5,0 cm³ der Lösung:

| | Es wurden beim | |
|--|--|---|
| | Versuch ohne Pt verbraucht cm ³ KOH | Versuch mit Pt verbraucht cm ³ KOH |
| bei Beginn des Versuches | 8,50 | 8,34 |
| nach 1 Tag Schütteln | 8,55 | 8,23 |
| nach 7 Tagen Schütteln | 8,56 | 8,24 |
| nach weitem 14 Tagen Schütteln | 8,60 | 8,21 |

c) 20 gr Hexahydro-benzoësäure gelöst in 90 cm³ Alkohol, mit Platin in Wasserstoffatmosphäre geschüttelt. Zur Titration je 5 cm³ Lösung:

bei Beginn des Versuches wurden verbraucht . . . 13,68 cm³ n. KOH
 nach 2 Tagen Schütteln wurden verbraucht . . . 13,70 cm³ „
 nach 14 Tagen Schütteln wurden verbraucht . . . 13,70 cm³ „

Es war somit in keinem Falle eine Esterbildung zu beobachten.

2. Antipyrin.

Kürzlich haben *H. Thoms* und *J. Schnupp* (l. c.) ihre vergeblichen Versuche beschrieben, Antipyrin unter den gewöhnlichen Bedingungen der katalytischen Hydrierung mit Palladium und Wasserstoff zu unterwerfen und in Dihydro-antipyrin überzuführen. Die Hydrierung verlief nach den Angaben der genannten Autoren sowohl mit Palladium-Bariumsulfat, wie mit kolloidem Palladium bei gewöhnlicher Temperatur, wie bei einer Temperatur von 70—80° unter 10 cm Hg-Druck in Eisessig, Alkohol, Äther und auch in schwefelsaurer oder essigsaurer Lösung resultatlos und sie gelang erst beim Durchleiten von Antipyrindampf über ein bei 320—350° reduziertes Nickel bei einer Temperatur von 160—180°.

Die Gewinnung des Hydro-antipyrins gelingt, wie ich mehrmals feststellen konnte, glatt, wenn auch langsam bei Verwendung von Platinmohr unter ganz geringem Wasserstoffüberdruck (ca. 40—80 cm Wassersäule) und bei Zimmertemperatur.

Das zur Hydrierung verwendete Antipyrin wurde durch mehrfaches Umkrystallisieren aus thiophenfreiem Benzol und aus Benzol + Ligroin und ferner durch zweimalige Vakuumdestillation gereinigt. (Sdp. unter 10 mm Druck 211—212°, Badtemp. 235—240°; Smp. 113°). Es erwies sich als beständig gegen Kaliumpermanganat in soda-alkalischer Lösung.

2 × 1,88 gr reines Antipyrin (0,01 Mol.) wurden in wenig Wasser gelöst und mit 0,2 gr aktiviertem Platinmohr unter geringem Überdruck bei Zimmertemperatur mit Wasserstoff geschüttelt. Die Wasserstoffaufnahme erfolgte sehr langsam und war nur durch dreimaliges Aktivieren und zum Schluss durch Zusatz von etwas mehr Katalysator zu Ende zu bringen. Sie blieb nach Absorption von 228 bzw. 240 cm³ Wasserstoff (0°; 760 mm) stehen, während sich für 0,01 Mol. 224 cm³ berechnen.

Die vom Katalysator abfiltrierte Lösung wurde im Vakuum eingedampft, wobei das Dihydro-antipyrin als strahlig-krystalline Masse zurückblieb, die sich in Wasser und Alkohol leicht und mit alkalischer Reaktion löste. Smp. 105°. Mischschmelzpunkt mit Antipyrin unscharf zwischen 90—95°. Die Base wurde durch Permanganat sowohl in soda-alkalischer, wie in schwefelsaurer Lösung sofort oxydiert.

0,1875 gr Subst. gaben 0,4783 gr CO₂ und 0,1265 gr H₂O

| | | |
|---|--------------|---------|
| C ₁₁ H ₁₄ ON ₂ | Ber. C 69,44 | H 7,42% |
| | Gef. „ 69,57 | 7,55% |

3. Nitro-antipyrin. (Mit Dr. H. Sommer und H. Holzach.)

70 gr reines Nitro-antipyrin wurden in 1000 cm³ Eisessig gelöst, mit 5 gr Platinschwarz versetzt und mit Wasserstoff unter $\frac{1}{5}$ Atmosphäre Überdruck bei Zimmertemperatur geschüttelt, bis die Wasserstoffaufnahme stehen blieb, was allerdings erst nach ca. einem Monat ganz der Fall war. Es musste wiederholt durch Schütteln mit Luft aktiviert werden, wobei die Flüssigkeit eine intensive, violettrote, permanganatähnliche Färbung annahm (Rubazonsäure), die beim erneuten Schütteln mit Wasserstoff indessen sofort wieder verschwand.

Die vom Platin abfiltrierte Lösung wurde im Vakuum von der Essigsäure befreit und der Rückstand mit heissem Essigester aufgenommen. Die Substanz schied sich beim Erkalten in prachtvollen gelblichen Rhomben ab, die zur weitem Reinigung aus Benzol und aus Chloroform + Ligroin umkrystallisiert wurden. Smp. 199°. Die Substanz erwies sich als sehr leicht löslich in kaltem und heissem Alkohol, leicht löslich in Wasser, ziemlich leicht löslich in heissem Essigester und Chloroform, wenig löslich in kaltem Essigester, Chloroform und Aceton, schwer löslich in Benzol und unlöslich in Ligroin. Sie reagierte in wässriger Lösung neutral, gab mit Ferrichlorid nur eine sehr schwach rötliche Färbung, kuppelte nicht und liess sich auch nicht diazotieren.

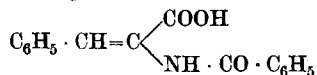
Eine Probe wurde mit n. Kaliumhydroxyd gekocht und hernach wieder mit n. Schwefelsäure neutralisiert. Die jetzt stark positive Ferrichloridreaktion, die Kupplungs- und Diazotierfähigkeit zeigten, dass jetzt freies Amino-antipyrin vorlag (Smp. 107—108°), während das bei der Hydrierung entstandene Produkt N-Acetyl-amino-antipyrin war, dem noch Spuren unveränderten Amino-antipyrins beigemischt waren.

4,890 mgr Subst. gaben 0,767 cm³ N₂ (19°, 728 mm)

C₁₃H₁₅O₂N₃ Ber. N 17,15%; Gef. N 17,56%

Das aus dem hydrierten und verseiften Produkt hergestellte Benzyliden-amino-antipyrin zeigte den in der Literatur angegebenen Smp. 173°.

4. Benzoyl-amino-zimmtsäure.



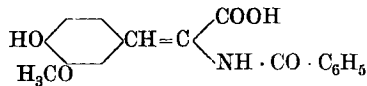
Das Präparat, das ich wie das folgende Herrn Dr. J. Labouchère verdanke, wurde vor der Hydrierung noch durch mehrfaches Umkrystallisieren gereinigt. Der Smp. wurde zuletzt bei 205° gefunden¹⁾. Die Löslichkeit des Produktes in heissem, absolutem Alkohol betrug 1 : 5,95. Setzt man zu der gesättigten, heissen, alkoholischen Lösung die gleiche Menge heisses Wasser, so erhält man die Benzoyl-amino-

¹⁾ E. Erlenmeyer jr. (A. 275, 10 (1893)) gibt zwar an, dass er zwischen 210 und 228° liegt, doch scheint es dabei auf die Art des Erhitzens anzukommen.

zimmtsäure beim Erkalten in prachtvollen, glänzenden, farblosen Nadelchen.

2,0 gr wurden in 25 cm³ absolutem Alkohol gelöst und mit ca. 0,5 gr frisch gefälltem Platinmohr versetzt und bei einem Überdruck von 10 bis 12 cm Hg in Wasserstoffatmosphäre bei Zimmertemperatur geschüttelt. Die Wasserstoffaufnahme ging sehr langsam vonstatten und war erst nach ca. achttägigem Schütteln völlig beendet. Das Hydrierungsgemisch wurde filtriert, auf dem Wasserband eingeeengt, mit heissem Wasser bis zur beginnenden Trübung versetzt und erkalten gelassen. Es schieden sich prachtvolle Krystalle der Dihydroverbindung aus, die nach dem Absaugen und Trocknen bei 184° unter leichter Zersetzung schmolzen¹⁾, und sich somit als Benzoyl-phenylalanin erwiesen.

5. *p*-Oxy-*m*-methoxy-benzoyl-amino-zimmtsäure (Vanilliden-hippursäure).



Diese von *K. Fromherz* und *L. Hermanns*²⁾ erstmals aus Vanillin und Hippursäure gewonnene Substanz scheidet sich aus wässrigem Alkohol in Form prismatischer, farbloser Nadeln aus und schmilzt nach mehrmaligem Umkrystallisieren bei 214—215° unter Aufschäumen, mithin etwas höher, als dies die genannten Autoren angeben. Ihre Löslichkeit in siedendem, absolutem Alkohol beträgt ca. 1 : 10. Es wurde beobachtet, dass sie sich in 2-n. Natronlauge und in verdünnter Sodalösung mit gelber Farbe löst; die gelbe Farbe verschwindet beim Ansäuern mit Essigsäure. Besonders charakteristisch ist, dass sich die Verbindung auch in warmer Natriumacetatlösung mit gelber Färbung löst, die aber beim Erkalten fast völlig verblasst, um beim Erwärmen wieder zu erscheinen.

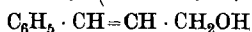
Da die Löslichkeit in Eisessig viel zu gering war, wurden 2,0 gr des Produktes in absolut alkoholischer Lösung der Hydrierung unter Zusatz von 0,3 gr Platinschwarz unterworfen und zwar im gleichen Apparat und unter denselben Bedingungen wie oben angegeben. Trotzdem die Schüttelente, die durch einige Wicklungen mit isoliertem Widerstandsdraht dazu eingerichtet war, schliesslich auf 70° erwärmt wurde, ging die Wasserstoffabsorption doch so langsam vor sich, dass auf eine Beendigung des Versuches in nützlicher Frist nicht gerechnet werden konnte. Der Versuch, dessen Aufarbeitung nicht lohnend schien, wurde abgebrochen. Die vom Platin abfiltrierte Hydrierungsflüssigkeit wies aber einen so intensiven, esterartigen Geruch auf, dass der Ursache wenigstens dieser Erscheinung nachgegangen wurde.

¹⁾ *E. Erlenmeyer jr.* (l. c.) gibt für die aus Alkohol umkrystallisierte Säure den Schmelzpunkt 182—183° an.

²⁾ *K. Fromherz* und *L. Hermanns*, *Z. physiol. Ch.* **91**, 222 (1914).

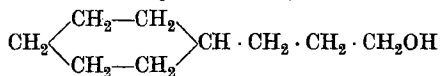
Der Alkohol wurde vorsichtig abgedampft, der nach längerem Stehen teilweise erstarrte Rückstand in der Kälte mit etwas verdünnter Natronlauge versetzt und mit Äther ausgeschüttelt. Die ätherische, über geschmolzenem Natriumsulfat getrocknete Lösung hinterliess nach dem Abdampfen ca. 0,2 gr einer öligen Flüssigkeit, die sich schon durch ihren Geruch, mehr noch durch nachfolgende Verseifung als Benzoësäure-äthylester erkennen liess. Nach kurzem Kochen mit alkoholischer Lauge und Ansäuern wurden die charakteristischen Krystalle der Benzoësäure erhalten, die ohne weitere Reinigung bei 120° schmolzen.

6. *Zimmtalkohol.* (Mit Dr. H. Sommer.)



68,4 gr Zimmtalkohol wurden unverdünnt, ohne weitere Reinigung, so wie er von der Industrie bezogen wurde, in der Schüttelente mit 2,6 gr Platinmohr in reiner Wasserstoffatmosphäre bei Zimmertemperatur geschüttelt. Die Absorption betrug täglich ungefähr 2 l Wasserstoff; es war auch nach Aufnahme der ersten Molekel Wasserstoff keine Abnahme der Absorptionsgeschwindigkeit zu bemerken. Insgesamt wurden 45,67 l Wasserstoff (0°; 760 mm) aufgenommen, während sich für 4 Molekeln 45,72 l berechnen. Die Flüssigkeit wurde vom Platin abfiltriert und destilliert.

Cyclohexyl-propylalkohol. (1-[Propylol-(1³)]-cyclohexan; ω -Oxypropyl-cyclohexan.)



Der in quantitativer Ausbeute entstandene Alkohol bildet eine ölige Flüssigkeit von sehr angenehmem, blütenartigem Geruch, die auch in der Kältemischung nicht erstarrt. Er siedet unter 730 mm Druck bei 218—220°; unter 11 mm Druck bei 110—111°.

$$D_{40}^{00} = 0,9259; D_{40}^{20} = 0,9127.$$

0,2637 gr Subst. gaben 0,7361 gr CO₂ und 0,3035 gr H₂O

| | | | | |
|----------------------------------|--------|-------|---|--------|
| C ₉ H ₁₈ O | Ber. C | 75,98 | H | 12,76% |
| | Gef. „ | 76,13 | „ | 12,88% |

Acetat des Cyclohexyl-propylalkohols.

5 gr Cyclohexyl-propylalkohol, 10 gr Essigsäure-anhydrid und 1,5 gr Natriumacetat (geschmolzen) wurden 3 Stunden unter Rückflusskühlung zum Sieden erhitzt. Der Kolbeninhalt wurde dann mit Wasser erwärmt, die beiden Schichten wurden getrennt; der Ester wurde mit Äther aufgenommen, mit Bicarbonatlösung gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und nach dem Verdampfen des Äthers zweimal destilliert.

Die angenehm obstartig riechende Flüssigkeit erstarrte auch in der Kältemischung nicht und siedete unter 729 mm Druck bei 232—233° und unter 12 mm Druck bei 114 bis 115°.

$$D_{40}^{00} = 0,9540; D_{40}^{20} = 0,9374.$$

0,1744 gr Subst. gaben 0,4597 gr CO₂ und 0,1727 gr H₂O

| | | | | |
|--|--------|-------|---|--------|
| C ₁₁ H ₂₀ O ₂ | Ber. C | 71,68 | H | 10,95% |
| | Gef. „ | 71,89 | „ | 11,08% |

Phenylurethan des Cyclohexyl-propylalkohols.

5 gr Cyclohexyl-propylalkohol wurden mit der für 1 Mol berechneten Menge Phenylisocyanat kurze Zeit unter Ausschluss von Feuchtigkeit auf dem Wasserbad erwärmt. Das beim Abkühlen erstarrte Gemisch wurde mit Ligroin gewaschen, in Alkohol gelöst und filtriert. Beim Verdunsten schied sich schöne Prismen der Phenylisocyanatverbindung ab, die in Wasser unlöslich, in Alkohol leicht löslich waren und bei 88° (korr.) schmolzen.

0,023345 gr Subst. gaben 1,150 cm³ N₂ (16°, 729 mm)

C₁₆H₂₃O₂N Ber. N 5,36%; Gef. N 5,58%

7. *Sebacinsäure-dichlorid.*



Zu bestimmtem Zwecke benötigte ich ein kleines Quantum Sebacinaldehyd (Decandial-1,10) und benützte zu dessen Herstellung die neue Methode von *K. W. Rosenmund*. Da ich einige physikalische Daten des als Ausgangsmaterial benutzten Sebacinsäure-dichlorids neu bestimmte und einige Angaben der letzten Bearbeiter insbesondere über das Dioxim des Dialdehyds nicht bestätigt fand, teile ich im folgenden auch meine Notizen über diese Versuche mit.

20 gr Sebacinsäure (*Kahlbaum*) wurden mit 50 gr Thionylchlorid übergossen und auf dem Wasserbad bis zum Eintreten der Reaktion gelinde erwärmt. Nach einer halben Stunde war die Reaktion beendet, das überschüssige Thionylchlorid wurde im Vakuum entfernt und der schwach bräunliche Rückstand unter vermindertem Druck destilliert. Hierbei ging das Säurechlorid unter 11 mm Druck und bei einer Badtemperatur von 180—185° vollständig zwischen 165—167° über. Die Reinausbeute betrug 20,4 gr = 86% der Theorie.

$$D_{40}^{00} = 1,1375; D_{40}^{20} = 1,1212 \text{ 1)}.$$

10 gr Sebacylchlorid wurden in 100 cm³ trockenem, über Natrium destilliertem thiophenfreiem Xylol aufgelöst, 5 gr 2-proz., reiner Palladium-Calciumcarbonat-Katalysator ohne Katalysatorgift zugesetzt und unter Durchleiten von Wasserstoff, der einer Stahlflasche entnommen und durch schwach schwefelsaure Permanganatlösung und durch konzentrierte Schwefelsäure gereinigt und getrocknet wurde, am Rückfluss zum Sieden erhitzt. Die sofort einsetzende, kräftige Chlorwasserstoffentwicklung war nach 8 Stunden beendet; die Lösung wurde vom Katalysator abfiltriert und im Vakuum vom Xylol befreit.

Das Filtrat zeigte intensive Reaktion mit fuchsin-schweflicher Säure; alkalische Silberlösung wurde in der Kälte, *Fehling'sche* Lösung in der Siedehitze reduziert.

Die Destillation des wasserklaren, öligen Sebacinaldehyds im Vakuum bereitete grosse Schwierigkeiten. Es gelang nur, wenige Tropfen monomeren Aldehyds aufzufangen, dann trat im Abflussrohr spontan Polymerisation ein, so dass der Rest des Aldehyds nicht mehr destilliert werden konnte.

1) Vergl. *Zetsche* und *Enderlin*, B. 55, 609 (1922).

Die glasige, trimere Modifikation zeigte zwar noch schwach die Reaktion mit fuchsinschwefliger Säure, *Fehling'sche* Lösung wurde dagegen auch bei längerem Kochen nicht mehr reduziert.

In einem zweiten Reduktionsversuch wurde der Aldehyd direkt in die Bisulfitverbindung übergeführt, die sich in schön weisser Form gewinnen liess.

4 gr Bisulfitverbindung wurden in 24 cm³ heissem Wasser gelöst und mit einer kalten Lösung von 2,0 gr Hydroxylamin-chlorhydrat, 3,2 gr krystallisiertem Natriumacetat und 5 Tropfen Eisessig in 24 cm³ Wasser versetzt. Die Oximbildung setzte sofort ein und nach dem Stehen über Nacht war die Flüssigkeit von einem Krystallbrei erfüllt, der abgesaugt und zuerst aus wässrigem Holzgeist, dann aus Alkohol + Essigester umkrystallisiert wurde.

Das Sebacin-dialdoxim wurde so in kleinen, farblosen, prismatischen Krystallen erhalten, die bei 138° zu erweichen begannen und bei 142° völlig geschmolzen waren.

0,01240 gr Subst. gaben 0,027308 gr CO₂ und 0,011005 gr H₂O

| | | |
|---|--------------|----------|
| C ₁₀ H ₂₀ O ₂ N ₂ | Ber. C 59,94 | H 10,07% |
| | Gef. „ 60,06 | „ 9,93% |

Die Eigenschaften des so erhaltenen Dioxims entsprechen somit denjenigen des schon von *J. von Braun*¹⁾ durch Reduktion von 1,10-Dinitro-n.-decan mit Stannochlorid und Salzsäure gewonnenen Produkts. Das von *Zetzsche* und *Enderlin* (l. c.) aus Sebacinsäure-dichlorid erhaltene Dioxim schmilzt dagegen trotz dreimaligem Umkrystallisieren rund 15° tiefer. Die genannten Autoren machen für diese Differenz sterische Unterschiede verantwortlich, eine Auffassung, die ich nicht teilen kann. Es scheint mir, dass der Grund dafür entweder in der von *Rosenmund* und seinen Schülern geübten partiellen und nach meinen Erfahrungen durchaus unnötigen Vergiftung des Katalysators zu suchen ist, durch welche naturgemäss Verunreinigungen bis in die Endprodukte gelangen können; oder dann lag die Ursache darin, dass das von *Zetzsche* und *Enderlin* verwendete Sebacyl-chlorid nicht genügend rein war.

Zürich, Chemisches Laboratorium der Universität.

¹⁾ *J. von Braun* und *W. Sobecki*, B. 44, 2534 (1911).

Untersuchungen über Derivate des β -Methylanthrachinons.

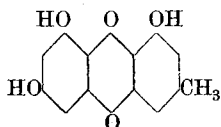
V. Mitteilung.

Über Frangula-Emodin, Emodinsäure und Derivate derselben

von R. Eder und F. Hauser.

(10. II. 25.)

In einer früheren Mitteilung des einen von uns in Gemeinschaft mit C. Widmer¹⁾ war dargelegt worden, dass nach den bisherigen Arbeiten dem Frangula-Emodin wahrscheinlich folgende Formel zukommt:

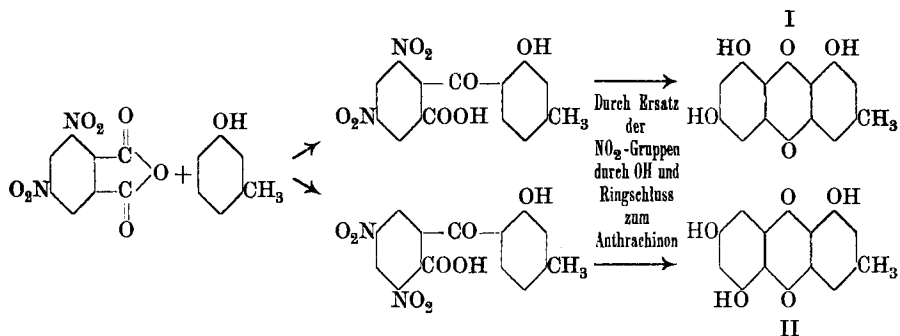


Die Anthrachinonnatur, die β -Stellung der Methylgruppe und die Anwesenheit von drei kernständigen Hydroxylgruppen können als erwiesen betrachtet werden. Sehr wahrscheinlich ist ferner, dass im Emodin die Konstitution der Chrysophansäure enthalten ist, dass also zwei Hydroxyle in Chrysazinstellung (1,8) und die Methylgruppe in m-Stellung zu einem dieser Hydroxyle steht, und ferner, dass das dritte Hydroxyl, durch welches das Emodin sich von der Chrysophansäure unterscheidet, in m-Stellung zum anderen Chrysazin-hydroxyl sich befindet.

Gestützt auf diese wahrscheinliche Formel des Frangula-Emodins haben dann Eder und Widmer¹⁾ durch die Synthese die Konstitution des Körpers weiter aufzuklären versucht. Bei dieser Synthese wurden 3,5-Dinitrophthalsäure und m-Kresol mittels Aluminiumchlorid kondensiert und das Reaktionsprodukt, die 2'-Oxy-4'-methyl-2-benzoyl-3,5-dinitrobenzoesäure, nach Ersatz der beiden Nitrogruppen durch Hydroxyle, in das Trioxy-methylanthrachinon verwandelt.

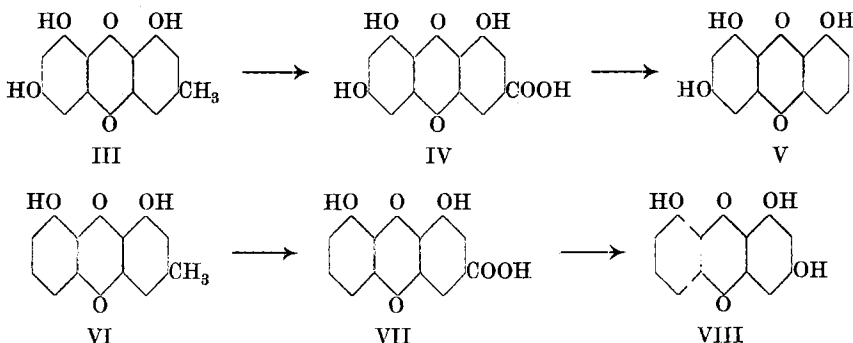
Da das Frangula-Emodin mit Sicherheit als Derivat des β -Methylanthrachinons zu betrachten ist und bei der Kondensation von Phenolen und Phthalsäure mit Aluminiumchlorid als Kondensationsmittel nach allen bisherigen Erfahrungen der Angriff in der Hauptsache resp. ausschliesslich in o-Stellung zum phenolischen Hydroxyl erfolgt, so ergibt sich für das Endprodukt der Synthese und für das mit ihm identische natürliche Frangula-Emodin nur die Möglichkeit der Formel I oder II:

¹⁾ Helv. 6, 966 (1923).



Auf Grund der Synthese kann als sicher erwiesen betrachtet werden die Stellung der Methylgruppe in 3 und damit die Stellung einer Hydroxylgruppe in 1. Für die Stellung der beiden anderen Hydroxyle ergeben sich zwei Möglichkeiten, nämlich: 6,8- oder 5,7-Stellung.

Um zwischen den beiden obigen einzig in Betracht kommenden Formeln zu entscheiden, wurde die Methylgruppe des Emodins durch Umwandlung in die Carboxylgruppe und *Hofmann'schen* Abbau, entsprechend den Formeln III, IV, V eliminiert. Dabei wurde dasselbe 1,3,8-Trioxo-anthrachinon erhalten, das *Oesterle*¹⁾ aus Chrysophansäure bzw. Rhein durch Ersatz der Carboxylgruppe durch Hydroxyl dargestellt hat, entsprechend den Formeln VI, VII, VIII.



Durch diese Überführungen in Verbindung mit der Synthese ist daher die Konstitution des Frangula-Emodins als die eines 1,6,8-Trioxo-3-methylanthrachinons entsprechend obigem Formelbild eindeutig erwiesen.

Obige Arbeiten zur Konstitutionsaufklärung des Frangula-Emodins gaben Veranlassung zur Darstellung der dem Emodin entsprechenden Carbonsäure, der sog. Emodinsäure (IV). Da noch keine Derivate dieser Säure bekannt sind, haben wir ausser den für den Konstitutionsbeweis erforderlichen noch eine Anzahl weiterer Abkömmlinge dargestellt.

¹⁾ Arch. Pharm. 250, 301 (1912).

Experimenteller Teil.

Darstellung der Emodinsäure.

Die Emodinsäure ist zuerst von *O. Fischer, Falco* und *Gross*¹⁾ dargestellt worden durch Oxydation des Triacetyl-emodins in Eisessiglösung mit etwas mehr als der berechneten Menge Chromsäure. Eigene Versuche zeigten, dass sowohl Emodin als auch dessen Monomethyläther in Eisessiglösung durch Chromsäure ohne vorhergehende Acetylierung nicht zu der entsprechenden Carbonsäure oxydiert werden können. Aus dem Oxydationsprodukt konnte nur unverändertes Ausgangsprodukt in schlechter Ausbeute zurückgewonnen werden. Der Rest wurde verbrannt unter Abscheidung von Kohle.

Auch die Versuche nach der Methode von *Etard*, aus Emodin über den Aldehyd zur Emodinsäure zu gelangen, mussten aufgegeben werden, da tiefgreifende Veränderungen an der Molekel eintreten, wahrscheinlich unter Abspaltung der Hydroxylgruppen und Ersatz durch Chlor. Das Reaktionsprodukt ist nämlich unlöslich in wässrigem Alkali.

Es wurde daher zur Darstellung von Emodinsäure die von *O. Fischer* beschriebene Methode beibehalten.

Acetylierung des Emodins zu Triacetyl-emodin.

5 gr Emodin werden in 50 cm³ Essigsäure-anhydrid in der Siedehitze gelöst. In die schwach siedende Lösung werden 3 Tropfen konz. Schwefelsäure gegeben. Dann stellt man die sich rasch dunkelgrün färbende Lösung auf ein siedendes Wasserbad. Nach $\frac{1}{4}$ Stunde giesst man das Reaktionsgemisch in eiskaltes Wasser. Nach Zersetzung des Essigsäure-anhydrids wird abgenutscht und scharf getrocknet. Das krümelige, braungrüne Acetylprodukt wird darauf am besten aus Eisessig wiederholt umkrystallisiert (Simp. 197^o). Die Acetylierung liefert ca. 75% Ausbeute. Die Acetylierungsmethode nach *Liebermann* und *Hörmann* liefert eher schlechtere Ausbeuten. Die Ausbeute konnte weder durch Veränderung der Konzentration noch durch Verkürzung der Acetylierungsdauer vergrößert werden. Hingegen wurde die Beobachtung gemacht, dass Verunreinigungen des Ausgangsmaterials die Ausbeute an Acetylierungsprodukt stark herabsetzen, bis zu 50%.

Triacetyl-emodinsäure.

Diese Substanz ist bisher nicht beschrieben worden.

5 gr Triacetyl-emodin werden in einem Gemisch von je 100 cm³ Essigsäure-anhydrid und Eisessig durch Kochen gelöst. In die auf 55^o abgekühlte Lösung werden portionenweise 10 gr Chromsäure, gelöst in 8 cm³ Wasser und mit 50 cm³ Eisessig verdünnt, im Verlaufe von 2 Stunden zugegeben. Nachdem alle Chromsäurelösung eingetragen

¹⁾ *Fischer, Falco* und *Gross*, J. pr. [2] **84**, 369 (1911).

ist, erhitzt man noch kurze Zeit kräftig auf dem Wasserbade bis die Lösung eine rein grüne Farbe angenommen hat. Die noch heisse Lösung wird dann mit der zwei- bis dreifachen Menge heissen Wassers versetzt und beiseite gestellt. Nach 24 Stunden ist das gesamte Oxydationsprodukt auskrystallisiert. Man nutsch ab und trocknet das bereits fast reine Produkt bei 100°. Die Ausbeute beträgt ca. 70%.

Bei allen ausgeführten Oxydationen zu Emodinsäure konnte die Beobachtung gemacht werden, dass unterhalb 55° die Oxydation sehr langsam, zwischen 55—60° mässig schnell und über 60° sehr rasch und unter starker Temperaturerhöhung vor sich geht. Die Chromsäure wird daher zweckmässig bei 55° zugegeben und darauf geachtet, dass die Temperatur nicht über 60° steigt, da sonst die Ausbeute einträchtig wird.

Die Ausbeute an Emodinsäure ist stark abhängig von der Reinheit des Ausgangsmaterials. Schon geringe Verunreinigungen verursachen eine weitergehende Oxydation unter teilweiser Verbrennung der Substanz.

Zwecks Trennung von nicht angegriffenem Triacetyl-emodin kann man das Oxydationsprodukt mit kalter 5-proz. Sodalösung behandeln, in der dasselbe nicht, wohl aber die Triacetyl-emodinsäure löslich ist. Noch einfacher wird die Trennung erreicht, indem man das Rohprodukt mit Benzol auskocht, in dem Triacetyl-emodin löslich ist, die Säure hingegen nicht.

Die durch heisses Wasser abgeschiedene Triacetyl-emodinsäure erhält man durch Umkrystallisieren aus Eisessig in schönen, hellgelben, lanzettförmigen Nadeln vom Smp. 210—211°. Nach Verseifung und nochmaligem Acetylieren der Emodinsäure wurde derselbe Smp. gefunden.

21,005 mgr Subst. gaben 45,325 mgr CO₂ und 6,125 mgr H₂O

| | | |
|---|--------------|---------|
| C ₂₁ H ₁₄ O ₁₀ | Ber. C 59,14 | H 3,31% |
| | Gef. „ 58,85 | „ 3,26% |

Emodinsäure.

Die Triacetyl-emodinsäure lässt sich durch Kochen mit verdünnten Säuren, Laugen oder Sodalösung leicht verseifen. Man erhält die Emodinsäure als orangefarbenes, amorphes Pulver. Sie ist in den meisten organischen Lösungsmitteln sehr schwer löslich.

Aus 90-proz. Alkohol (Löslichkeit ca. 1 : 1500) erhält man die Säure in zwei Modifikationen, in einer amorphen, schon von *O. Fischer*¹⁾ beschriebenen und in einer bisher nicht bekannten krystallinischen Form. Lässt man eine heiss gesättigte alkoholische Lösung abkühlen, so scheiden sich zuerst amorphe Flocken aus. Nach längerem Stehen beginnen kurze, derbe, rotbraune Nadeln auszukrystallisieren.

Die beiden Formen lassen sich in trockenem Zustande leicht trennen. Will man nur die krystallinische Form gewinnen, so erhitzt

¹⁾ *Fischer, Falco und Gross, J. pr. [2] 84, 369 (1911).*

man nach beendeter Krystallisation von neuem so lange, bis der leichter lösliche amorphe Anteil gelöst ist, und nutschts dann sofort ab. Beide Formen besitzen denselben Smp. 350—355°, wie er bereits von *O. Fischer* für die amorphe Form angegeben wurde.

Diese Methode zur Reinigung der Emodinsäure ist der Schwerlöslichkeit des Körpers wegen unzuweckmässig. Viel rascher und befriedigender gelingt dieselbe durch Umkrystallisieren aus Pyridin. Die Emodinsäure wird aus demselben in kleinen, derben, orangefarbenen Nadeln in Form eines Dipyridinsalzes erhalten. Durch längeres Erhitzen auf 120° wird dasselbe leicht in die beiden Komponenten gespalten.

Um die Emodinsäure ganz rein zu erhalten, wurde sie noch der Sublimation im Vakuum bei 230—240° unterworfen. Die Säure, sowohl die krystallinische wie die amorphe Form, sublimiert in prächtigen, orangeroten, glänzenden Nadeln. Eine Zersetzung konnte in Übereinstimmung mit *O. Fischer* nicht beobachtet werden. Ein quantitativer Versuch, in dem von *A. Oehrlí*¹⁾ beschriebenen Sublimationsapparat ausgeführt, bestätigte diese Beobachtung.

Die sublimierte Emodinsäure schmilzt im Kaliumsulfat-Schwefelsäurebad bei 360° scharf.

21,500 mgr Subst. gaben 47,070 mgr CO₂ und 5,465 mgr H₂O

C₁₅H₈O₇ Ber. C 60,00 H 2,69%

Gef. „ 59,71 „ 2,84%

Versuche zur Darstellung des Emodinsäure-chlorides.

Es sind schon verschiedene Anthrachinon-carbonsäure-chloride dargestellt worden. Dieselben wurden erhalten entweder durch Zusammenschmelzen der betreffenden Säure mit Phosphorpentachlorid, oder durch Kochen einer Lösung der Säure mit einem Gemisch von Benzol und Phosphortrichlorid, oder durch Erwärmen resp. schwaches Sieden einer Lösung der Säure mit Thionylchlorid.

Sowohl die Methode mit Phosphorpentachlorid als auch die mit Phosphortrichlorid führten nicht zum gewünschten Ziele. Es trat entweder gar keine oder nur ganz geringe Reaktion ein. Immer wurde die unveränderte Emodinsäure zurückerhalten. Auch bei Verwendung eines Lösungsmittels, z. B. Benzol, trat keine bemerkenswerte Veränderung ein. Es scheint dies in der Schwerlöslichkeit der Säure oder der Unbeständigkeit des zu erwartenden Säurechlorides seinen Grund zu haben.

Anders liegen die Verhältnisse beim Thionylchlorid, nach dessen Einwirkung nicht mehr die unveränderte Emodinsäure erhalten wurde.

1 gr Emodinsäure wurde in 60 gr Thionylchlorid durch Kochen gelöst²⁾ und die Lösung während 10—15 Minuten in schwachem Sieden

¹⁾ Diss. E. T. H. Zürich 1923.

²⁾ Bei Gegenwart von wenig Pyridin löst sich der Körper, in Übereinstimmung mit der Beobachtung von *Oesterle* beim Rheïn, etwas leichter.

erhalten. Aus der rotbraunen Flüssigkeit scheidet sich beim Erkalten nichts aus, auch nicht nach starkem Konzentrieren. Durch Zusatz von Benzol wird ein amorpher, dunkelbrauner Körper ausgeschieden. Derselbe wurde mit trockenem Benzol gut gewaschen und darauf im Vakuumexsikkator über festem Kaliumhydroxyd getrocknet.

Er ist äusserst schwer löslich in organischen Lösungsmitteln. Ein krystallinisches Produkt zu erhalten gelang nicht. Der Körper schmilzt zwischen 150 und 175°. In konz. Schwefelsäure und in verdünnten Laugen löst er sich mit derselben kirschroten Farbe wie die Emodinsäure. Aus den roten Laugenlösungen wird durch verdünnte Mineralsäuren wieder Emodinsäure ausgeschieden.

Der Körper erwies sich als halogenfrei. Doch handelte es sich bei dem vorliegenden Reaktionsprodukt nicht mehr um unveränderte Emodinsäure, wie sich aus den veränderten Eigenschaften: Schmelzpunkt, praktische Unlöslichkeit in Alkohol, Benzol, Pyridin ergibt. Durch 5-proz. Sodalösung und etwa 1-proz. Laugen wird die Substanz nur schwer gelöst. Aus den heissen Lösungen konnte durch Säuren wieder Emodinsäure abgeschieden werden. Durch Bariumhydroxyd oder Calciumhydroxyd wird der Körper in der Kälte nicht, durch Kochen nur schwer angegriffen unter Bildung des schwer löslichen Barium- resp. Calciumsalzes der Emodinsäure. Siedendes Wasser verändert den Körper nicht.

Dieses Verhalten spricht dafür, dass bei der Einwirkung von Thionylchlorid ein inneres Anhydrid, ein Laktone gebildet wurde. Wahrscheinlich fand diese innere Wasserabspaltung zwischen der Carboxylgruppe und dem β -ständigen Hydroxyl statt. Für diese Annahme sprechen weiter: Erstens, dass das Reaktionsprodukt aus Thionylchlorid in kalter Soda unlöslich ist. Zweitens, dass nach Verätherung des β -ständigen Hydroxyls spielend leicht ein Säurechlorid erhalten wurde.

Diacetyl-emodin-monomethyläther.

20 gr aus Chrysarobin gewonnener Emodin-monomethyläther¹⁾ und 20 gr geschmolzenes Natriumacetat werden mit 160 cm³ Essigsäure-anhydrid zum Sieden erhitzt. Nachdem vollständige Lösung erreicht ist, lässt man noch 10 Minuten bei Siedetemperatur stehen und giesst darauf in eiskaltes Wasser. Die Ausbeute an rohem Acetylprodukt beträgt ca. 25 gr. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol erhält man dasselbe in schönen, grüngelben Nadeln vom Smp. 190—191°. Das reine Produkt schmilzt nach *Oesterle* bei 190—191,5°.

Die Acetylierungsdauer wurde auf 10 Minuten reduziert mit dem Erfolge, dass die Ausbeute merklich erhöht wurde, auf ca. 95%. Die Methode mit konz. Schwefelsäure ergibt die gleiche Ausbeute.

¹⁾ 1,8-Dioxy-6-methoxy-3-methylantrachinon (vgl. nachfolgende Publikation).

Diacetyl-emodinsäure-monomethyläther.

Die Oxydation des Diacetyl-emodin-monomethyläthers zur Carbon-säure wurde in derselben Weise ausgeführt wie bei der Triacetyl-emodinsäure-darstellung. Die Trennung der erhaltenen Säure von un- verändert gebliebenem Ausgangsprodukt gelingt leicht mit Benzol. Der so gewonnene Diacetyl-emodinsäure-monomethyläther wird zweck- mässig aus schwach verdünntem Eisessig umkrystallisiert. Man er- hält denselben in schönen, hell grüngelben, filzigen Nadeln. Die Aus- beute beträgt ca. 75%. Das reine Produkt schmilzt bei 214—215°.

21,085 mgr Subst. gaben 46,420 mgr CO₂ und 6,610 mgr H₂O

| | | |
|--|---------------|---------|
| C ₂₀ H ₁₄ O ₉ | Ber. C 60,285 | H 3,54% |
| | Gef. „ 60,080 | „ 3,51% |

Emodinsäure-monomethyläther.

Die Verseifung der Diacetyl-emodinsäure gelingt leicht. Dieselbe wurde mit überschüssiger 5-proz. Natronlauge in der Siedehitze aus- geführt. Aus den roten Laugenlösungen wird die freie Säure durch Ansäuern als amorphes, orangefarbenes Pulver abgeschieden.

Der Emodinsäure-monomethyläther ist wie die Emodinsäure sehr schwer löslich in den gebräuchlichen, organischen Lösungsmitteln. Zweckmässig wird dieselbe aus Pyridin umkrystallisiert, aus dem sie in hellgelben, derben Nadeln in Form eines Pyridinsalzes erhalten wird. Durch längeres Erhitzen auf 120° wird dasselbe leicht zersetzt. Die aus Pyridin erhaltene Säure schmilzt bei 298°. Durch Sublimation im Vakuum konnte der Schmelzpunkt auf 300° gehoben werden. Die Säure sublimiert in prachtvollen, rotbraunen Nadeln. Eine Zersetzung der Substanz beim Sublimieren konnte nicht beobachtet werden.

20,300 mgr Subst. gaben 45,215 mgr CO₂ und 6,125 mgr H₂O

| | | |
|--|--------------|---------|
| C ₁₆ H ₁₀ O ₇ | Ber. C 61,13 | H 3,21% |
| | Gef. „ 60,75 | „ 3,37% |

Emodinsäure-chlorid-monomethyläther.

1 gr pyridinhaltiger Emodinsäure-monomethyläther wurde in 25 gr Thionylchlorid heiss gelöst und die Lösung während 15—20 Minuten in schwachem Sieden gehalten. Beim Abkühlen fällt das Säurechlorid in kurzen, derben, hell orangefarbenen Nadeln aus. Unter dem Mikro- skop erscheinen sie dunkelbraun. Zwecks Reinigung wurde das Produkt aus reinem Thionylchlorid umkrystallisiert, scharf abgenutscht und im Vakuum über geschmolzenem Kaliumhydroxyd getrocknet. Das reine Produkt schmilzt unter leichtem vorhergehendem Sintern bei 205°.

Das Säurechlorid ist in 5-proz. kalter Sodalösung schwer löslich. Selbst nach 24 Stunden ist noch nicht alles gelöst. Die Zersetzung wird beschleunigt durch Erwärmen. Wasser und verdünnte Säuren greifen den Körper nur langsam an, etwas rascher beim Erwärmen. Konz. Schwefelsäure löst mit orangeroter Farbe. 1-proz. Lauge gibt

eine orangefarbene Lösung, deren Farbe bei längerem Stehen, rascher beim Erwärmen, in Tiefrot mit violetterem Stich umschlägt. Ammoniaklösung greift das Säurechlorid nur sehr langsam an.

0,4356 gr Subst. gaben 0,1852 gr AgCl
 $C_{16}H_9O_6Cl$ Ber. Cl 10,66% Gef. Cl 10,49%

Emodinsäure-amid-monomethyläther.

10 gr Säurechlorid werden mit 200 cm³ 25-proz. Ammoniaklösung angerieben und die Aufschwemmung auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft. Der dunkelviolette Rückstand wird darauf mit 100 cm³ 2-proz. Salzsäure angerieben, abfiltriert und gewaschen. Nach dem Trocknen erhält man ein braunes Pulver, das Säureamid.

Es ist in den meisten organischen Lösungsmitteln sehr schwer löslich. Zwecks Reinigung wurde dasselbe aus mit Wasser verdünntem Pyridin umkrystallisiert. Man erhält das Amid in feinen hellbraunen Nadeln vom Schmelzpunkt 292°.

Der Emodinsäure-amid-monomethyläther löst sich leicht in Soda mit kirschroter Farbe. Diese Tatsache ist insofern interessant, als die β -ständige Hydroxylgruppe veräthert ist. In konz. Schwefelsäure löst sich das Amid mit orangegelber Farbe. Konz. Salzsäure löst nur sehr schwer und mit hellgelber Farbe. Die Ausbeute an Säureamid beträgt ca. 95%.

4,735 mgr Subst. gaben 0,199 cm³ N₂ (19°, 722 mm)
 $C_{16}H_{11}O_6N$ Ber. N 4,48% Gef. N 4,56%

1,8-Dioxy-3-amino-6-methoxy-anthrachinon.

Auf Grund der Beobachtung *Oesterles*¹⁾, dass die Umwandlung des Säureamids zum Aminoderivat mit Hypochlorit nach *Graebe* befriedigendere Resultate liefere als mit Hypobromit nach *Hofmann*, wurde ersterer Methode den Vorzug gegeben.

10 gr Säureamid wurden mit 50 cm³ Natriumhypochlorit-Lösung²⁾ angerieben, mit 10 cm³ 10-proz. Natronlauge in einen Kolben gespült und eine Stunde stehen gelassen. Darauf wurde noch während 15 Minuten auf dem Wasserbade erwärmt und dann mit 100 cm³ Wasser verdünnt.

Durch Zusatz von Natriumbicarbonat oder durch Übersättigen der Lösung mit Kohlensäure konnte eine Abscheidung des Reaktionsproduktes nicht erreicht werden. Das entstandene Aminoderivat scheint demnach bedeutend saurer zu sein als das analoge Produkt aus Rhein (1,8-Dioxy-anthrachinon-3-carbonsäure). Die Abscheidung gelingt durch Ansäuern mit verdünnten Mineralsäuren. Man erhält auf diese Weise nach gründlichem Waschen und Trocknen des Niederschlages eine amorphe, dunkelbraun-violette Masse. Die Ausbeute an Rohprodukt beträgt ca. 40%. Das Produkt ist in allen gebräuchlichen organischen

¹⁾ Schweiz. Wochenschr. f. Chem. u. Pharm. **49**, 663 (1911).

²⁾ Dargestellt nach *Graebe*, B. **35**, 2754 (1902).

Lösungsmitteln äusserst schwer löslich. Selbst Pyridin löst nur sehr wenig mit violetter Farbe. Eisessig, Aceton, Benzol usw. nehmen noch weniger auf und bilden braun gefärbte Lösungen. Verdünnte Mineralsäuren lösen Spuren. Konz. Salzsäure löst ziemlich gut, besonders beim Erwärmen, mit brauner Farbe. In Sodalösung ist das Aminoderivat mit prachtvoll violetter Farbe löslich. Es konnte nicht ganz rein gewonnen werden. Durch Erhitzen auf 450° konnte noch kein Schmelzen erreicht werden, wohl aber eine Verkohlung der Substanz.

Dass ein Aminoderivat vorliegt, geht hervor aus der Löslichkeit in konz. Salzsäure, der Diazotierung und Überführung in:

1,8-Dioxy-3(6)-methoxy-anthrachinon und 1,3,8-Trioxy-6-methoxy-anthrachinon.

5 gr des rohen Aminokörpers wurden in 60 cm^3 konz. Schwefelsäure durch Erwärmen gelöst. In die abgekühlte Lösung gibt man etwas mehr als die berechnete Menge Natriumnitrit. Durch Verdünnen einer kleinen Probe dieser Lösung mit viel Wasser entsteht keine Abscheidung, ein Beweis, dass die leicht wasserlösliche Diazoverbindung entstanden war.

Die Lösung der Diazoverbindung in konz. Schwefelsäure gibt man nun sukzessive in 1 l siedenden, absoluten Alkohol. Nachdem die gesamte Diazolösung eingetragen ist, destilliert man ca. $\frac{2}{3}$ des Alkohols ab und verdünnt darauf mit Wasser, bis keine Abscheidung des gelösten Produktes mehr eintritt. Es fällt ein feines, braunes Pulver aus, das durch Kochen etwas dichter wird. Man nutsch ab, wäscht säurefrei und trocknet bei 100° . Die Ausbeute an Oxyanthrachinonen lässt sehr zu wünschen übrig. Sie beträgt ca. 20%. Die schlechte Ausbeute rührt wahrscheinlich von der Unreinheit des Aminokörpers her.

Ein vorhergehender qualitativer Versuch zeigte, dass die Zersetzung der Diazoniumverbindung hauptsächlich in zwei Richtungen verläuft, nämlich Ersatz der Diazogruppe durch Wasserstoff und durch Hydroxyl. Nebenbei entsteht wohl auch etwas Äthoxyderivat.

Zwecks Trennung der beiden als Hauptprodukte entstandenen Oxyanthrachinone wurde der Rückstand mit 500 cm^3 5-proz. Sodalösung auf dem Wasserbade erhitzt. Es entsteht eine prachtvolle, kirschrote Lösung, aus der sich beim Erkalten ein Teil der gelösten Substanz (A) in braunen Flocken ausscheidet. In Lösung bleibt der Monomethyläther des Tetraoxy-anthrachinons (B) infolge der Anwesenheit einer freien β -ständigen Hydroxylgruppe. Auf diese Weise gelingt es leicht, die beiden hauptsächlichsten Reaktionsprodukte des Diazokörpers zu trennen.

A. Der in kalter Sodalösung unlösliche Anteil.

Der in kalter Sodalösung unlösliche Anteil besteht nach den Erfahrungen über α - und β -ständige Hydroxylgruppen bei Oxyantha-

chinonen aus solchen Oxyderivaten, die keine resp. keine freie β -ständige Hydroxylgruppe besitzen. In Frage kommen der 3-Methyläther des 1,3,8-Trioxy-anthrachinons und ev. geringe Mengen 1,8-Dioxy-6-methoxy-3-äthoxy-anthrachinon. Das aus der Sodalösung erhaltene Produkt erwies sich als sehr unrein. Seiner Schwerlöslichkeit wegen und mangels genügender Substanz wurde der Körper nur zweimal umkrystallisiert. Das Produkt besass einen Schmelzpunkt von 178 bis 180°. Ein konstanter Schmelzpunkt wurde nicht erreicht; die Ursache dürfte in der Anwesenheit eines zweiten Nebenproduktes, des erwähnten Äthylmethyläthers liegen. Selbst durch wiederholtes Sublimieren einer kleinen Probe wurden die Verhältnisse nicht geändert.

Wie bereits erwähnt, müsste in diesem soda-unlöslichen Produkt der Monomethyläther des von *Oesterle* bereits auf anderem Wege erhaltenen 1,3,8-Trioxy-anthrachinons vorliegen, wenn die von ihm aufgestellte und von *Eder* bestätigte Formel richtig ist. Die Entmethylierung sollte demnach zum gewünschten Ziele führen. Es war auch zu hoffen, dass dabei ein Produkt entstehe, das sich besser reinigen liess.

Entmethylierung des soda-unlöslichen Anteiles.

Um keinen Substanzverlust mehr zu erleiden, wurde die kleine Menge vorhandener Substanz nicht mit Schwefelsäure (Sulfosäuren!), sondern nach dem Verfahren von *O. Fischer* und *H. Gross*¹⁾ entmethyliert.

0,5 gr wurden mit 3 cm³ Eisessig und 2 cm³ konz. Salzsäure während drei Stunden im Einschlussrohr auf 190—200° gehalten. Nach dem Erkalten schied sich nur wenig dunkelbraune Substanz aus. Zwecks völliger Abscheidung wurde der Röhreninhalt mit Wasser verdünnt und das ausgefällte Produkt abgenutscht. Zwecks Abtrennung des nicht entmethylierten Anteils wurde wieder mit 5-proz. Sodalösung in gewohnter Weise behandelt. Es zeigte sich, dass auf diese Weise ungefähr die Hälfte entmethyliert wurde.

Der entmethylierte, sodalösliche Anteil löst sich sehr leicht in Pyridin; Äther, Petroläther und Wasser führen zu keiner Ausscheidung, selbst aus konz. Pyridinlösung nicht.

Es scheint, dass das zu erwartende Pyridinsalz sehr gut wasserlöslich ist. Durch verdünnte Schwefelsäure konnte dann auch eine Zersetzung des Pyridinsalzes in wässriger Lösung erreicht werden. In den anderen gebräuchlichen Lösungsmitteln ist das entmethylierte Produkt sehr schwer löslich.

Dasselbe wurde auf Grund dieser Verhältnisse mehrmals aus einem Gemisch von Pyridin und stark verdünnter Schwefelsäure umkrystallisiert. Der Schmelzpunkt dieses Produktes lag bei 265°.

¹⁾ J. pr. [2] 84, 371 (1911).

Zwecks vollständiger Reinigung wurde die Substanz der wiederholten Sublimation im Vakuum unterworfen und der Smp. auf 275° gehoben. Das von *Oesterle* aus Chrysophansäure gewonnene Trioxy-anthrachinon schmilzt bei 277°¹⁾. Der Mischschmelzpunkt beider Substanzen lag zwischen beiden Werten. Die Substanzen stimmen auch in bezug auf die Lösungsfarbe: in konz. Schwefelsäure orangerot und in verdünnten Alkalien kirschrot, vollständig überein. Bei der Sublimation im Vakuum liefern beide Substanzen dieselben Sublimat, bestehend aus zitronengelben Blättchen und vorwiegend rotbraunen Nadeln. Die Sublimation wurde bei 200° in dem von *Eder*²⁾ beschriebenen Mikrosublimationsapparat ausgeführt.

Aus dem übereinstimmenden Verhalten dieser beiden auf verschiedenem Wege gewonnenen Körper dürfte ihre Identität zweifellos erwiesen sein. Damit ist die 1,6,8-Stellung der drei Hydroxylgruppen im Emodin-monomethyläther bzw. Frangula-Emodin bewiesen.

B. Der in kalter Sodalösung lösliche Anteil.

Wie bereits erwähnt, blieb in der Sodalösung der Monomethyläther des zu erwartenden 1,3,6,8-Tetraoxy-anthrachinons gelöst zurück. Durch verdünnte Mineralsäuren wurde derselbe in braunen Flocken abgeschieden. Zwecks Reinigung wurde der Äther aus einem Gemisch von Pyridin und verdünnter Schwefelsäure mehrmals umkrystallisiert. Der geringen Menge und der Schwerlöslichkeit wegen konnte das Produkt nicht ganz rein erhalten werden. Der Monomethyläther dieses Tetraoxy-anthrachinons ist also aus dem Frangula-Emodin-monomethyläther gewonnen worden durch Ersatz der Methylgruppe durch Hydroxyl, und da nun durch Untersuchungen verschiedener Forscher³⁾ einwandfrei nachgewiesen ist, dass die Methylgruppe im Frangula-Emodin in β -Stellung steht, so gilt dies auch für die vierte Hydroxylgruppe des vorliegenden Tetraoxy-anthrachinon-monomethyläthers.

Ob dieselbe in ortho- oder meta-Stellung zu einem α -ständigen Hydroxyl steht, konnte leicht entschieden werden durch die färberischen Eigenschaften, die dem Produkt im ersteren Falle zukommen müssten. Der Versuch ergab, dass der Körper keine solchen Eigenschaften besitzt. Es bleibt demnach für die vierte Hydroxylgruppe des vorliegenden Tetraoxy-anthrachinon-monomethyläthers resp. für die Methylgruppe im Frangula-Emodin nur die Stellung 3 übrig. Die Richtigkeit dieses Befundes ist seither auch bereits durch die Emodinsynthese von *Eder* und *Widmer*³⁾ einwandfrei erwiesen worden.

¹⁾ Wir danken Herrn Prof. *Oesterle* für eine uns zur Verfügung gestellte Substanzprobe bestens.

²⁾ Schweiz. Wochenschr. f. Chem. u. Pharm. 16, 225 (1913).

³⁾ Helv. 6, 966 (1923).

Äthylester der Emodinsäure.

1 gr Emodinsäure wurde mit 300 cm³ absolutem Alkohol zum Sieden erhitzt. In die siedende Alkohollösung wird während einer Stunde Chlorwasserstoffgas eingeleitet. Nach Konzentration des Volumens auf ein Drittel wird die dunkelbraune Lösung zur Krystallisation beiseite gestellt. Der Ester bildet feine mikrokrystallinische Nadeln von rotbrauner Farbe. Durch wiederholtes Umkrystallisieren aus Alkohol erhält man das reine Produkt vom Smp. 252°.

Der Ester löst sich in verdünnter Sodalösung mit prachtvoll violetter Farbe. Derselbe ist in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln, ausgenommen Äther und Petroläther, ausserordentlich leicht löslich.

21,510 mgr Subst. gaben 49,075 mgr CO₂ und 7,410 mgr H₂O
 C₁₇H₁₂O₇ Ber. C 62,17 H 3,68%
 Gef. „ 62,22 „ 3,85%

Isobutylester der Emodinsäure.

Der Ester wurde auf dieselbe Art wie der Äthylester mit 2 gr Emodinsäure und 200 cm³ Isobutylalkohol dargestellt. Eine Abscheidung des Esters aus der Lösung in Isobutylalkohol konnte selbst durch weitgehende Konzentration nicht erreicht werden. Der Ester wurde darauf durch Zusatz eines Gemisches gleicher Teile Alkohol und Wasser ausgefällt. Er ist in den meisten Lösungsmitteln noch leichter löslich als der Äthylester. Am besten gelingt die Reinigung durch Umkrystallisieren aus einer Benzol-Petroläthermischung. Der Isobutylester wurde auf diese Weise in schönen orangeroten, filzigen Nadeln vom Smp. 229° erhalten.

20,435 mgr Subst. gaben 48,080 mgr CO₂ und 8,025 mgr H₂O
 C₁₆H₁₆O₇ Ber. C 64,02 H 4,53%
 Gef. „ 64,18 „ 4,39%

Trimethyläther der Emodinsäure.

2 gr Emodinsäure wurden in 30 cm³ 10-proz. Kalilauge gelöst und auf dem Wasserbade bei ca. 40—50° 8 gr Dimethylsulfat portionsweise zugegeben und darauf geachtet, dass das Reaktionsgemisch immer alkalisch blieb. Die anfangs tiefrot gefärbte Flüssigkeit hellt sich rasch auf und zugleich scheidet sich eine hellgelbe Substanz aus. Nachdem alles Dimethylsulfat aufgebraucht war, wurde das Reaktionsprodukt mit verdünnter Schwefelsäure ausgeschieden. Bei der Verarbeitung dieses Produktes zeigte sich jedoch sehr bald (unscharfer Schmelzpunkt, teilweise Löslichkeit in verdünntem Alkali), dass keine quantitative Verätherung resp. kein einheitlicher Körper erhalten worden war, trotz Anwendung eines Überschusses an Dimethylsulfat.

Das Reaktionsprodukt wurde deshalb noch einmal der Methylierung unterworfen. Dabei wurde bei 100° gearbeitet und jedesmal nach

Zugabe einer kleinen Portion Dimethylsulfat tüchtig durchgeschüttelt. Die Methylierung wurde so lange fortgesetzt, bis die Lösung eine hell braungelbe Farbe angenommen hatte. Darauf wurde der Äther mit verdünnter Schwefelsäure ausgeschieden. Der auf diese Weise erhaltene Trimethyläther ist in den meisten Lösungsmitteln sehr schwer löslich. Noch ziemlich gut löst sich derselbe in Alkohol und Eisessig. Aus Alkohol wird derselbe in Form eines mikrokristallinischen hellgelben Pulvers erhalten vom Smp. 270°.

20,335 mgr Subst. gaben 47,075 mgr CO₂ und 7,965 mgr H₂O

| | | |
|--|--------------|---------|
| C ₁₈ H ₁₄ O ₇ | Ber. C 63,14 | H 4,13% |
| | Gef. „ 63,13 | „ 4,38% |

Oesterle beobachtete bereits, dass der Dimethyläther des Rheins (1,8-Dioxy-anthrachinon-3-carbonsäure) in Kalilauge in der Kälte unlöslich ist, trotz der freien Carboxylgruppe.

Dasselbe Verhalten zeigt der Trimethyläther der Emodinsäure. Derselbe ist in 5-proz. Kalilauge nur in Spuren löslich. In 10-proz. Kalilauge ist der Trimethyläther unlöslich, dagegen ziemlich gut löslich in 1-proz. Lauge. In letzterer löst sich der Äther mit hellgelber Farbe, um sich nach längerer Zeit wieder auszuschcheiden. Die nähere Untersuchung ergab, dass sowohl bei den konzentrierten Laugen als auch bei den verdünnten der ungelöst gebliebene resp. wieder ausgeschiedene Bestandteil aus dem schwerlöslichen Kaliumsalz der Trimethoxy-emodinsäure besteht.

Das Kaliumsalz der Trimethoxy-emodinsäure wird durch verdünnte Essigsäure sowie verdünnte Mineralsäure in der Kälte nicht quantitativ umgesetzt. Eine quantitative Zerlegung des Kaliumsalzes gelingt nur durch Kochen mit verdünnten Mineralsäuren oder Eisessig.

Auf Grund dieser Erscheinung erscheint das Verhalten dieser Äthersäure merkwürdig gegenüber Sodalösung. In bis 20-proz. Soda-lösung ist die Trimethoxy-emodinsäure gut löslich mit hellgelber Farbe. Die Lösungen sind beständig, zum Unterschiede von den Lösungen in Alkalien. Selbst nach wochenlangem Stehenlassen veränderten sich die Lösungen nicht, resp. konnte eine Abscheidung von freier oder gebundener Säure nicht beobachtet werden.

Pyridinsalz der Emodinsäure.

Die Darstellung erfolgte nach der von *Pfeiffer*¹⁾ beschriebenen Arbeitsweise. Die aus einer heiss gesättigten, filtrierten Lösung der Emodinsäure in Pyridin erhaltenen derben, orangefarbenen Krystalle werden mässig stark abgenutzt, mit reinem Pyridin leicht gewaschen und darauf auf Ton neben Phosphorpentoxyd in einer Pyridinatmosphäre getrocknet. Zwecks Bestimmung des Pyridingehaltes wurde

¹⁾ A. 398, 137 (1913).

eine gewogene Menge des Pyridinsalzes bei 110—120° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

0,4207 gr Subst. verloren 0,1463 gr Pyridin
 $C_{15}H_8O_7(C_5H_5N)_2$ Ber. Py. 34,52%
 Gef. „ 34,75%

Die Analyse stimmt auf ein Dipyridinsalz. Damit werden die Untersuchungen von *Pfeiffer* sowie diejenigen von *Oesterle*¹⁾ bestätigt. Diese ergeben, dass nur Carbonsäuren und β -ständige Hydroxyle befähigt sind, Pyridinsalze zu bilden, das heisst, dass letztere stärker sauer sind als die α -ständigen Hydroxyle.

Trikaliumsalz der Emodinsäure.

5 gr Emodinsäure werden in 50 cm³ 30-proz. Kalilauge gelöst. Das entstandene Kaliumsalz wird durch überschüssigen Alkohol ausgefällt und mit wenig Alkohol gewaschen und gut abgenutscht. Das Kaliumsalz stellt ein dunkelviolettes, mikrokristallinisches Pulver dar. Um dasselbe möglichst lufttrocken zu erhalten, wurde es zwei Tage bei Zimmertemperatur zwischen Filtrierpapier frei aufbewahrt.

0,3920 gr Subst. verloren bei 120° 0,1610 gr H₂O
 $C_{15}H_{15}O_7K_3 \cdot 4H_2O$ Ber. H₂O 17,37%
 Gef. H₂O 16,97%
 0,2310 gr wasserfreie Subst. gaben 0,14502 gr K₂SO₄
 $C_{14}H_{14}O_2(OK)_2(COOK)(OH)$ Ber. K 0,06546 gr
 Gef. „ 0,06526 gr

Aus der Analyse ergibt sich in Übereinstimmung mit den Untersuchungen von *Oesterle*¹⁾ am Rhein, dass auch bei der Emodinsäure nur eines der beiden α -ständigen Hydroxyle zur Salzbildung bei gewöhnlicher Temperatur befähigt ist. Diese Tatsache stimmt auch überein mit dem Verhalten des Rheins und anderer 1,8-Dioxy-anthraquinone bei der Methylierung, bei der eine der beiden α -Hydroxylgruppen leichter methyliert wird als die andere; diese letztere wird erst beim Erwärmen in ein Kaliumsalz übergeführt und methyliert.

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

¹⁾ Arch. Pharm. 253, 327 (1915).

Untersuchungen über Derivate des β -Methylanthrachinons.

VI. Mitteilung.

Über den natürlich vorkommenden Frangula-Emodin-monomethyläther

von R. Eder und F. Hauser.

(10. II. 25.)

Frangula-Emodin-monomethyläther ist in der Natur sehr verbreitet¹⁾. Er findet sich meist als Begleiter der Chrysophansäure²⁾. Lange hielt man das Gemisch dieser beiden Substanzen für einen einheitlichen Körper und darauf beruhen die so stark variierenden Schmelzpunktangaben für die aus den verschiedenen Pflanzen gewonnene Chrysophansäure. Erst die Entdeckung *Hesse's*, dass die aus dem Chrysarobin gewonnene Chrysophansäure vom variierenden Schmelzpunkt (165—175°) eine methoxylhaltige Substanz enthalte, stellte einen wertvollen Fortschritt in der Untersuchung der aus den verschiedensten Drogen gewonnenen „Chrysophansäure“ dar. *Hesse* vermochte die methoxylhaltige Substanz nicht zu identifizieren. Er betrachtete dieselbe irrtümlich als einen Chrysophansäure-methyläther.

Es ist das Verdienst *Oesterle's*³⁾, die wahre Natur dieses Methyläthers erkannt zu haben. *Oesterle* bewies, dass der methoxylhaltige Begleiter der Chrysophansäure aus Chrysarobin nichts anderes darstellt als den Monomethyläther des Frangula-Emodins. Seither ist dieser Körper auch noch in vielen anderen Drogen als Begleiter der Chrysophansäure nachgewiesen und die Chrysophansäure (Smp. 196°) aus den verschiedenen Pflanzen identisch befunden worden.

Nachdem, wie in vorstehender Abhandlung beschrieben, die Konstitution des Frangula-Emodins nun abgeklärt ist, erhebt sich noch die Frage, welches Hydroxyl beim natürlich vorkommenden Frangula-Emodin-monomethyläther veräthert ist.

Die Beobachtungen über die Methylierbarkeit von Hydroxylgruppen am Anthrachinonkern bieten ein erstes Mittel zur Entscheidung dieser Frage.

Jowett und *Potter*⁴⁾ erhielten bei Behandlung von Frangula-Emodin in methylalkoholischer Lösung in Gegenwart von Alkali mit Methyl-

¹⁾ Er ist identisch mit dem Rheochrysidin (*Gibson's* aus dem Rhabarber und mit dem von *Hesse* aus der gelben Wandflechte isolierten Physcion, das früher von *Zopf* als Flechten-chrysophansäure bezeichnet worden war. Betr. weitere Vorkommnisse des Körpers vgl. *Sytkens-Toxopeus*, Diss., Bern 1911.

²⁾ Vgl. *U. Johann*, Diss., Bern 1910.

³⁾ Arch. Pharm. **248**, 476 (1910).

⁴⁾ Soc. **83**, 1330 (1903).

jodid als einziges Reaktionsprodukt einen Emodin-monomethyläther vom Smp. 200^o, der sich als identisch erwies mit dem natürlich vorkommenden Äther. Auf Grund dieser Tatsache und gestützt wohl auf die Beobachtungen von *Kostanecki* und *Dreher*¹⁾ in der Gruppe der Oxy-xanthone, nach welchen das der Carbonylgruppe benachbarte Hydroxyl mit Halogenalkyl und Alkali nicht ätherifizierbar ist, stellten sie für Frangula-Emodin eine Formel auf, in der zwei Hydroxylgruppen in α -Stellung stehen und die dritte, leicht methylierbare, eine β -Stellung einnimmt.

1906 bestätigte *Graebe*²⁾, dass auch am Anthrachinonkern bei Verwendung von Dimethylsulfat direkt nur die nicht einem Carbonyl benachbarten (β -ständigen) Hydroxylgruppen methyliert werden, und dass umgekehrt bei der Behandlung mit Schwefelsäure von 60^o B \acute{e} auf dem Wasserbad nur die zum Carbonyl benachbarten (α -ständigen) Methoxylgruppen entmethyliert werden.

Aber bereits 1904 hatte *Waljaschko*³⁾ gezeigt, dass es doch möglich ist, mit Dimethylsulfat Quercetin in guter Ausbeute vollständig zu methylieren, wenn man zuerst in alkoholischer Lösung den Trimethyläther darstellt und dann dessen Kaliumsalz nochmals mit Dimethylsulfat behandelt. Ebenso gelang es 1909 *Herzig* und *Hofmann*⁴⁾ mit einem grossen Überschuss von Natronlauge und Dimethylsulfat Quercetin vollständig zu methylieren. Endlich zeigte 1910 *Tambor*⁵⁾, dass man Körper mit zu einem Carbonyl α -ständigen Hydroxylgruppen vollständig methylieren kann durch energische Behandlung mit Dimethylsulfat und Alkali bei Siedehitze.

In der Anthrachinonreihe fanden *Oesterle*⁶⁾ und *Oesterle* mit *Tisza*⁷⁾ und *U. Johann*⁸⁾ im Gegensatz zu den Erfahrungen von *Graebe*, dass sich sowohl Emodin als auch Chrysophansäure in alkalischer Lösung mit Dimethylsulfat verhältnismässig leicht vollständig methylieren lassen. Durch halbstündiges Erhitzen des Emodin-trimethyläthers mit konz. Schwefelsäure auf 160^o wurde vollständige Entmethylierung erzielt, hingegen ergab die Entmethylierung mit Aluminiumchlorid stets einen Emodin-monomethyläther, der sich mit dem natürlich vorkommenden identisch erwies.

Fassen wir die Erfahrungen über die Methylierbarkeit von α - und β -ständigen Hydroxylgruppen am Anthrachinonkern zusammen, so ergibt sich, dass die α -ständigen Hydroxyle im allgemeinen doch schwerer methylierbar und leichter entmethylierbar sind als die β -ständigen. Die sich zum Teil widersprechenden Ergebnisse der Methylierungen sind wohl hauptsächlich durch die Verschiedenheit

¹⁾ B. **26**, 78 (1893); vgl. auch B. **26**, 2902 (1893); **28**, 2309 (1895) und **41**, 789 (1908).

²⁾ A. **349**, 201 (1906).

³⁾ Arch. Pharm. **242**, 242 (1904).

⁶⁾ Arch. Pharm. **243**, 438 (1905).

⁴⁾ B. **42**, 155 (1909).

⁷⁾ Arch. Pharm. **246**, 112 (1908).

⁵⁾ B. **43**, 1882 (1910).

⁸⁾ Arch. Pharm. **248**, 476 (1910).

der angewandten Methoden bedingt (Art und Menge des Methylierungsmittels, Temperatur usw.). Die „Regel“ von *Kostanecki* und *Dreher* ist vorläufig nicht widerlegt, sofern man sie beschränkt auf die von ihnen angewandte Methylierungsmethode mit Methyljodid. Zu verwerfen ist nur die später verallgemeinerte Interpretation dieser Regel, dass die zu einem Carbonyl α -ständigen Hydroxyle sich überhaupt nicht alkylieren liessen; wir wissen jetzt, dass man die Methylierung mit Dimethylsulfat unter bestimmten Bedingungen erzwingen kann.

Für den in Frage stehenden Emodin-monomethyläther ergibt sich nach dem oben ausgeführten mit grosser Wahrscheinlichkeit die β -Ständigkeit der Methoxylgruppe.

Eine weitere Methode, die für die Bestimmung α - bzw. β -ständiger Hydroxylgruppen am Anthrachinonkern geeignet erscheint, wurde von *A. G. Perkin*¹⁾ schon 1899 publiziert. Dieser Autor fand, dass nur β -ständige Hydroxylgruppen befähigt sind, in alkoholischer Lösung in Gegenwart von Natrium- oder Kaliumacetat ein Alkalisalz zu bilden. Dieselbe Regel fand er auch bestätigt in bezug auf die Einwirkung von Barium- oder Calciumacetat. Die erhaltenen Salze können dann leicht in die entsprechenden β -Methyläther übergeführt werden.

*Pfeiffer*²⁾ zeigte, dass nur β -ständige Hydroxyle und Carbonsäuren des Anthrachinons befähigt sind, Pyridinsalze zu bilden, erstere also in Übereinstimmung mit der Beobachtung *Perkin's* stärker sauer sind als die α -ständigen Hydroxyle.

Eine weitere Bestimmungsmöglichkeit α - und β -ständiger Hydroxyle ergibt sich aus dem D. R. P. 158277, nach welchem mit Chloressigester β -ständige Hydroxyle besonders leicht reagieren. Diese Erfahrung wurde schon von *Oesterle* und *Sypkens-Toxopeus*³⁾ benutzt zur Bestimmung der Zahl der β -ständigen Hydroxyle im Frangula-Emodin. Sie erhielten dabei in vorwiegender Menge nur ein Monoglykolsäurederivat und schlossen daraus, dass dem Emodin nur eine β -ständige Hydroxylgruppe zuzuweisen sei.

Die Stellung der Methoxylgruppe im Emodin-monomethyläther endgültig festzustellen, musste also auf Grund der heutigen Kenntnisse über das verschiedene Verhalten der α - bzw. β -ständigen Hydroxyle leicht möglich sein.

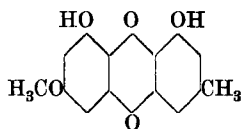
Durch die nachstehend beschriebenen Versuche: Das Verhalten des Emodin-monomethyläthers gegenüber Pyridin, seine verminderten sauren Eigenschaften (der Körper lässt sich aus Benzollösung mit 5-proz. kalter Sodalösung nicht ausschütteln, analog wie Chrysophansäure und im Gegensatz zu 1,3- und 1,6-Dioxy-anthrachinon) und die Überführung des Emodins mittels der Kaliumacetatmethode in den Monomethyläther konnte die β -Stellung der Methoxylgruppe im natürlich

¹⁾ Soc. 75, 424 (1899).

²⁾ A. 389, 137 (1913).

³⁾ Arch. Pharm. 249, 311 (1911).

vorkommenden Emodin-monomethyläther einwandfrei erwiesen werden. Derselbe ist auf Grund der jetzt bekannten Emodinformel als 1,8-Dioxy-6-methoxy-3-methylanthrachinon zu bezeichnen:



Experimenteller Teil.

Verhalten des Emodin-monomethyläthers gegenüber Pyridin.

Es wurde versucht, ein Pyridinsalz des Emodin-monomethyläthers darzustellen in analoger Weise wie bei der Emodinsäure. Das erhaltene Produkt zeigte folgenden Pyridingehalt:

0,4516 gr Subst. verloren bei 110–120° 0,0037 gr.

| | |
|-----------------------------------|----------------|
| $C_{18}H_{12}O_6 \cdot (C_5H_5N)$ | Ber. Py 21,77% |
| | Gef. „ 0,82% |

Die geringen Mengen Pyridin, die gefunden wurden, dürften vom Trocknen des Körpers in Pyridinatmosphäre herrühren. Aus der Analyse ist eindeutig ersichtlich, dass der Emodin-monomethyläther kein Pyridinsalz zu bilden vermag, zum Unterschied vom Emodin, das ein Mono-Pyridinsalz¹⁾ bildet.

Einwirkung von Kaliumacetat auf Emodin und nachfolgende Methylierung.

1 gr Frangula-Emodin wurde in 100 cm³ 5-proz. alkoholischer Kaliumacetatlösung am Rückflusskühler gekocht. Die anfangs hellbraune Lösung wird rasch dunkelrotbraun. Zwecks Abscheidung des Reaktionsproduktes wurde die Lösung ziemlich stark konzentriert. Beim Erkalten schied sich eine dunkelbraune mikrokristallinische Masse aus. Dieselbe wurde abgenutscht und mit wenig absolutem Alkohol gewaschen. Die nähere Untersuchung dieses Produktes zeigte, dass eine quantitative Umsetzung zum Kaliumsalz des Emodins nicht eingetreten war. Es konnte demselben mit trockenem Benzol noch freies Emodin entzogen werden. Es scheint demnach, dass das Monokaliumsalz des Emodins ziemlich stark hydrolysiert ist und dass das Emodin teils frei, teils als Salz abgeschieden wird. Dafür spricht auch die mehr braune Farbe der Lösung in alkoholischer Kaliumacetatlösung. Da eine absolute Sicherheit für die Einheitlichkeit des Produktes nicht gegeben war, wurde von einer Analyse desselben abgesehen. Das Kaliumsalz wurde nach möglichster Befreiung von freiem Emodin durch Benzol der Methylierung unterworfen.

0,7 gr des Produktes wurden mit 10 cm³ Dimethylsulfat am Rückflusskühler während 15 Minuten in schwachem Sieden gehalten. Dann wurde das überschüssige Dimethylsulfat abdestilliert und der Rück-

¹⁾ Arch. Pharm. 253, 327 (1915).

stand mit heissem Wasser behandelt, abfiltriert, gut gewaschen und getrocknet. Das trockene, braune Pulver wurde dann in Benzol gelöst. Der Benzollösung konnte mit 5-proz. Sodalösung noch etwas Emodin entzogen werden. Nachdem alles Emodin entfernt war, wurde das Methylierungsprodukt mehrmals aus Benzol umkrystallisiert. Dasselbe wurde in schönen dunkelgoldgelben Blättchen vom Smp. 203—204° erhalten. Durch Sublimieren konnte der Smp. auf 206° gehoben werden. Ein Vergleich mit reinem natürlichem Emodinmonomethyläther (Smp. 207°) ergab die Identität beider Körper.

Die Anwesenheit eines anderen Äthers bzw. Dimethyläthers konnte nicht beobachtet werden.

Entmethylierung des Emodin-monomethyläthers.

Die Entmethylierung wurde zuerst nach *Oesterle* mit konz. Schwefelsäure durch Erhitzen während einer halben Stunde auf 160° ausgeführt. Dabei zeigte sich, dass merkliche Verluste eintreten, teils durch Verbrennung (intensiver Geruch nach Schwefeldioxyd), teils durch Sulfuration. Viel befriedigender verläuft die Entmethylierung mit 80-proz. Schwefelsäure.

10 gr Emodin-monomethyläther werden mit 300 cm³ 80-proz. Schwefelsäure fein angerieben und in einem Rundkolben unter öfterem Umrühren erhitzt. Gegen 130° tritt Lösung der gesamten Substanz ein. Dann erhitzt man auf 160° und behält diese Temperatur während einer halben Stunde. Darauf lässt man abkühlen und giesst in kaltes Wasser. Das grünbraune Präzipitat nutschet man ab, wäscht dasselbe säurefrei und trocknet scharf. Um das rohe Entmethylierungsprodukt von den immer in geringen Mengen entstandenen Sulfosäuren zu trennen, wird dasselbe mit trockenem Benzol, in dem letztere unlöslich sind, ausgekocht. Die vereinigten Benzolauszüge werden dann mit Sodalösung ausgeschüttelt. In Lösung bleibt immer etwas unveränderter Emodin-monomethyläther.

Die Trennung von unverändertem Emodin-methyläther kann jedoch einfacher vorgenommen werden, indem man die Benzolauszüge zur Trockne verdampft und den Rückstand mit Sodalösung in gewohnter Weise behandelt. Die Ausbeute an Emodin ist eine gute. I. Versuch mit konz. Schwefelsäure (92%); II. Versuch mit 80-proz. Schwefelsäure. Aus 10 gr Emodin-monomethyläther wurden erhalten:

| | I. | II. |
|--|-----|-----|
| Unveränderter Emodin-monomethyläther | 1,0 | 1,0 |
| Emodin | 4,7 | 5,3 |
| Sulfosäuren | 1,9 | 1,6 |

Aus dem Verlauf der beiden Entmethylierungsversuche ist ersichtlich, dass der Emodin-monomethyläther nicht quantitativ entmethyliert wurde. In Übereinstimmung mit den Erfahrungen *Graebe's*

scheint auch hier die β -ständige Methoxylgruppe nicht leicht entmethylierbar zu sein. Die Ausbeute an Emodin ist bei der Entmethylierung mit 80-proz. Schwefelsäure etwas grösser und diejenige an Sulfosäuren etwas kleiner als bei der Entmethylierung mit konz. Schwefelsäure.

Entmethylierung der methoxylhaltigen Chrysophansäure¹⁾.

In noch weit höherem Grade als der Emodin-monomethyläther wird die Chrysophansäure durch konz. Schwefelsäure (92%) bei 160° angegriffen. Die Entmethylierung der methoxylhaltigen Chrysophansäure wird ebenfalls vorteilhafter mit 80-proz. Schwefelsäure ausgeführt. Für eine gute Ausbeute ist auch die Reinheit der zu entmethylierenden Substanz von grosser Bedeutung. Schon relativ geringe Verunreinigungen genügen, um eine erhebliche Verbrennung (Schwefeldioxydentwicklung) herbeizuführen.

Nachstehend die Ergebnisse zweier vergleichender Entmethylierungen mit konz. Schwefelsäure I und 80-proz. Schwefelsäure II. Die Trennung des Entmethylierungsgemisches wurde wie oben beschrieben ausgeführt, indem sich die Chrysophansäure ebenfalls durch ihre Unlöslichkeit in Soda auszeichnet. Aus 10 gr methoxylhaltiger Chrysophansäure wurde erhalten:

| | I. | II. |
|--|--------|--------|
| Unveränderter Emodin-monomethyläther | Spuren | Spuren |
| Emodin | 2,35 | 2,44 |
| Chrysophansäure | 3,2 | 5,0 |
| Sulfosäuren | 1,4 | 2,0 |

Aus den beiden Entmethylierungsversuchen ergibt sich, dass bei der Entmethylierung mit 80-proz. Schwefelsäure mehr Sulfosäuren und zugleich mehr Chrysophansäure erhalten wird als mit konz. Schwefelsäure. Das heisst, dass bei der Entmethylierung mit konz. Schwefelsäure reichlich Chrysophansäure zerstört wird durch Oxydation, die auch durch die starke Schwefeldioxydentwicklung bestätigt wird.

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

¹⁾ Aus Chrysarobin erhaltenes Gemisch von Chrysophansäure und Emodin-monomethyläther.

Über einen leistungsfähigen Ersatz der Kobaltgläser

von Jacques Meyer.

(12. II. 25.)

Um in der qualitativen Analyse Kaliumsalze neben Natriumsalzen nachzuweisen, benützt man im Anfängerunterricht vielfach die durch Kobaltsilikat blau gefärbten sogenannten Kobaltgläser. Ein ideales Farbenfilter müsste die violette Kaliumlinie $\lambda = 404.4 \mu\mu$ und insbesondere das rote Linienpaar $\lambda = 766.5$ und $769.9 \mu\mu$ des Kaliumspektrums vollkommen durchlassen (die andern Kaliumlinien sind bei der Temperatur des Bunsenbrenners kaum sichtbar), und zugleich die Natriumdoppellinie $\lambda = 587.0$ und 589.6 ganz absorbieren. Dies ist nun bei den käuflichen, in der Masse gefärbten Gläsern keineswegs der Fall: bei dünner Schicht wird Rot noch verhältnismässig gut durchgelassen, aber die D-Linie wird nicht genügend zurückgehalten. Bei dickeren Schichten wird dann wohl das Natriumlicht befriedigend absorbiert, aber der rote Teil des Spektrums wird dabei auch bedeutend, wenn nicht ganz verschluckt.

Um diesem Übelstande zu begegnen, suchte ich unter den organischen Farbstoffen ein Ersatzmittel. Nach den Veröffentlichungen von Hübl¹⁾ erschien mir Krystallviolett am besten geeignet, und ich verglich mit diesem Farbstoff angefärbte Gelatineschichten mit Kobaltgläsern. In der Tat lassen sich mit solchen Gelatinefiltern Gemische von Kalium- und Natriumsalzen bedeutend leichter erkennen als bei Anwendung der käuflichen Blaugläser²⁾.

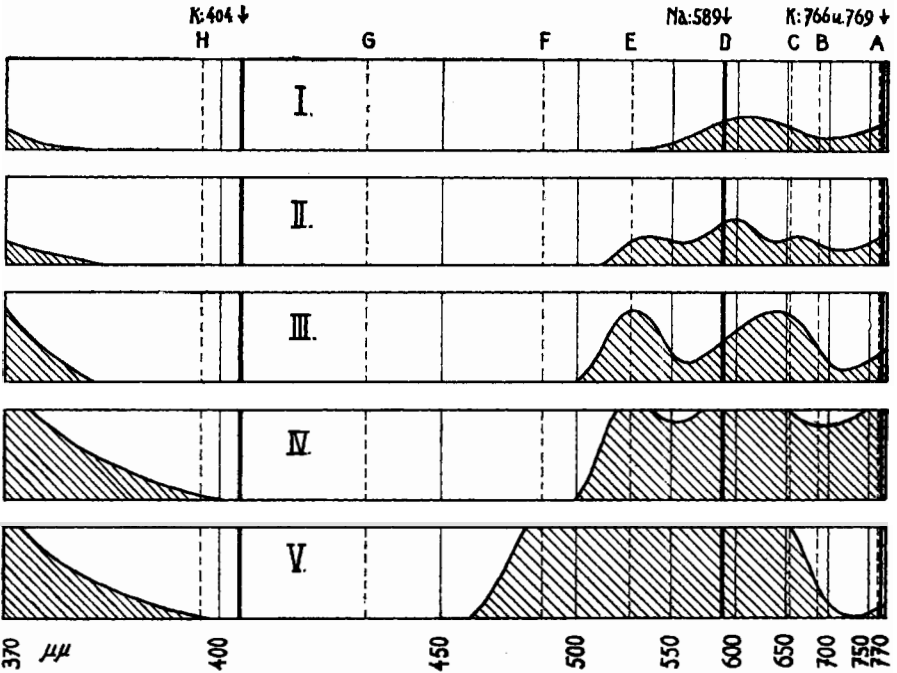
Um den Absorptionsverlauf der Blaufilter graphisch festlegen zu können, stellte ich von vier Kobaltgläsern und dem Gelatinefilter Spektralaufnahmen her³⁾4). Aus den Photographien wurden dann empirisch die in der Tafel wiedergegebenen Absorptionskurven abgeleitet; die Ordinaten haben also nur vergleichenden Wert. Das äusserste Rot wurde überdies mit Hilfe eines guten Handspektroskopes nachgeprüft. Aus den Absorptionskurven erhellt sofort die Überlegenheit der Krystallviolett-Filter über die Kobaltgläser.

1) Hübl, Die photographischen Lichtfilter, S. 48 (Halle 1910).

2) Von unbefangenen Studenten wurden im analytischen Laboratorium sowohl Gemische von Kalium- und Natriumsalzen, als auch die reinen Salze analysiert, wobei das Resultat durchaus zugunsten der Gelatinefilter ausfiel.

3) Mit einem Spektrographen von R. Fuess, Berlin-Steglitz.

4) Als Platten dienten die panchromatischen Platten „Chroma V. R.“ von Lumière, welche in Rot noch genügende Empfindlichkeit zeigen. Nach dem Desensibilisieren mit „Pinakryptol Höchst“ wurden sie bei rotem Licht wie gewöhnliche Platten entwickelt.



- | | | |
|---|---|---|
| Filter I, helles Kobaltglas ¹⁾ | } | Alle 3 Filter lassen zuviel gelbe Strahlen durch, während die roten Strahlen schon beträchtlich absorbiert werden. |
| Filter II, mittleres Kobaltglas | | |
| Filter III, dunkleres Kobaltglas | | |
| Filter IV, dunkles Kobaltglas: | } | Absorbiert wohl das Gelb genügend, besitzt aber auch keine Durchlässigkeit für das Rot. |
| Filter V, Krystallviolett-Filter: | | |
| | } | Ist durchlässig für den ganzen Bezirk von 380 bis 460 μμ, absorbiert die gelben Strahlen vollkommen und schwächt das Rot nur unbedeutend. |
| | | |

Herstellung der Gelatine-Filter.

Dünne Glasplatten (alte photographische Negative sind gut geeignet) werden 24 Stunden in verd. Natronlauge gelegt, gewaschen, mit verd. Schwefelsäure gesäuert und nach erneutem Abwaschen in warmes destilliertes Wasser gebracht. Sie erhalten dann folgenden Gelatine-Unterguss, welcher bewirkt, dass die farbtragende Gelatineschicht besser am Glas haftet.

Man lässt 1 gr harte Gelatine²⁾ in 240 cm³ Wasser aufquellen, erwärmt dann auf ca. 50°, setzt 5 cm³ 2-proz. Chromalaunlösung und nach dem Erkalten 0,5 gr. Phenol in 9 cm³ Alkohol zu. Mit der filtrierten Lösung werden die aus dem warmen Wasser genommenen Platten abgespült und bei mässiger Wärme zum Trocknen aufgestellt.

¹⁾ P. P. Fedotieff und A. Lebedeff teilten in anderem Zusammenhange ähnliche Befunde über die Absorption der Kobaltgläser mit, Z. anorg. Ch. 134, 87 (1924).

²⁾ Bezogen aus der Gelatinefabrik Winterthur.

Die vorpräparierten Platten werden auf einem nivellierten Tische mit einer filtrierten Gelatinelösung übergossen¹⁾, welche man durch Aufquellenlassen von 4 gr harter + 2 gr weicher Gelatine in 100 cm³ Wasser und Erwärmen auf 50° herstellt. Die Gelatinelösung fließt gut und kann mit einem Glasstabe gleichmässig verteilt werden. Sobald die Gelatine erstarrt ist, stellt man die Platten bei Zimmertemperatur zum Trocknen auf, worauf sie zum Anfärben bereit sind.

Als Farblösung benützt man folgenden Ansatz:

| | |
|---|---------------------|
| Wasser | 100 cm ³ |
| reinstes Krystallviolett | 3 gr |
| Essigsäure | 8 Tropfen |
| kryst. Kupfersulfat ²⁾ | 1,5 gr |

Die Gelatineplatten werden während 3 Minuten unter Schaukeln im Farbbade belassen, rasch durch reines Wasser gezogen und dann noch 2 Minuten in 90-proz. Alkohol gelegt. Sie trocknen nach dem Abtropfen bei 30—40° in wenigen Minuten vollständig auf.

Die Scheiben werden schliesslich in Stücke von 5 × 5 cm geschnitten, auf einer Heizplatte etwas angewärmt³⁾ und je 2 Stück — Schicht gegen Schicht — mit einem Tropfen warmem, etwas eingedicktem Canadabalsam unter mässigem Druck zusammengekittet. Um die fertigen Filter gegen Feuchtigkeit und mechanische Einflüsse widerstandsfähiger zu machen, fasst man sie mit einem rinnenförmigen Bleistreifen nach Art der photographischen Diapositive ein.

Es sei mir gestattet, Herrn Prof. Dr. *Fr. Fichter* für sein stets bekundetes Interesse und seine Ratschläge, sowie Herrn Prof. Dr. *A. L. Bernoulli* für den zur Verfügung gestellten Spektrographen herzlich zu danken.

Basel, Anstalt für Anorg. Chemie.

¹⁾ Auf 1 dm² Plattenoberfläche braucht man 7 cm³ Gelatinelösung.

²⁾ Das Krystallviolett besitzt eine nur geringe Lichtbeständigkeit, welche aber durch Zusatz von Kupfersulfat oder Kobaltsulfat wesentlich gesteigert wird. (*Hübl*, Die photographischen Lichtfilter, S. 48 [Halle 1910]). Es empfiehlt sich aber dennoch, die Filter vor allzu grellem Sonnenlichte zu schützen.

³⁾ Bei Temperaturen über etwa 60° springt die Gelatineschicht von den Platten ab.

Über den Einfluss der Versuchsbedingungen auf die Zersetzung von Benzoylperoxyd

von Wilhelm Dietrich.

(13. II. 25.)

*E. Lippmann*¹⁾ hat vor etwa 40 Jahren Benzoylperoxyd in der Wärme auf verschiedene aromatische Kohlenwasserstoffe einwirken lassen, und ist dabei zum Schluss gekommen, dass Toluol und m-Xylol durch das Peroxyd oxydiert werden unter Bildung wasserstoffärmerer Kohlenwasserstoffe. *Fr. Fichter* und *Albert Fritsch*²⁾ fanden dagegen, dass Benzoylperoxyd beim raschen Erhitzen auf gegen 200° in einer Stahlbombe unter dumpfem Knall zerfällt und, ausser Kohlendioxyd, nach dem Schema der *Kolbe*'schen Synthese I (s. u.) als Hauptprodukt Diphenyl (neben Benzoësäure, kleinen Mengen von p-Diphenylbenzol und schwer charakterisierbaren hochsiedenden Stoffen) liefert. Ich habe nun versucht, die Bedingungen genauer festzulegen, welche für diese beiden verschiedenen Zersetzungsreaktionen massgebend sind.

Nicht nur, wenn man Benzoylperoxyd für sich erhitzt, sondern auch, wenn man es mit etwa dem gleichen Gewicht Toluol oder m-Xylol zusammen in der Stahlbombe rasch in ein auf 180—200° vorgewärmtes Ölbad taucht, so zerfällt es in Kohlendioxyd und Diphenyl, wobei das angewandte Lösungsmittel ohne Verlust oder Veränderung zurückgewonnen wird.

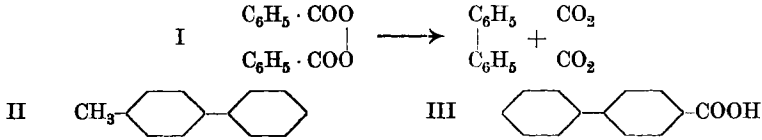
Die explosive Zersetzung verlangt aber kein geschlossenes Gefäss, sie tritt auch beim Erhitzen mit Lösungsmitteln im offenen Kolben ein, wenn nur das Lösungsmittel hoch genug siedet, so namentlich bei Paraffin (Sdp. ca. 300°) und bei Nitrobenzol (210°). In ähnlicher Weise verliefen vorläufige Versuche mit Phenol und Anisol; dagegen zeigte sich beim Zusammenbringen von Benzoylperoxyd mit Anilin durch die von selbst eintretende starke Erwärmung, dass sofort ein richtiger Oxydationsvorgang einsetzt, der als Hauptprodukte Azobenzol und Anilinschwarz ergab.

Wenn man die Zersetzung des Benzoylperoxyds durch Kochen in Lösungen vornimmt und dabei Kohlenwasserstoffe wählt, deren Siedepunkte immer tiefer liegen, wie p-Cymol (Sdp. 175°), käufl. Xylol (Sdp. 140°) oder Toluol (Sdp. 110°), so beobachtet man wohl stets die Bildung des leicht erkennbaren Diphenyls, aber neben dieser immer langsamer verlaufenden Zersetzungsreaktion spielt sich ein zweiter Vorgang ab, an dem der angewandte Kohlenwasserstoff beteiligt ist. Trägt man endlich, wie es *Lippmann* getan hat, in 250 gr Toluol auf

¹⁾ M. 7, 525 (1886).

²⁾ Helv. 6, 335 (1923).

dem Wasserbad langsam 100 gr Benzoylperoxyd ein und erhitzt bis zum Verschwinden des Peroxyds, so tritt die Diphenylbildung stark zurück. Das Hauptprodukt ist dann unter Beteiligung des Toluols entstanden, es ist p-Methyl-diphenyl = p-Phenyl-toluol (II) $C_{13}H_{12}$, das zwar nicht frei vom o-Isomeren erhalten wurde, dessen Konstitution aber aus der Oxydation zur p-Phenyl-benzoësäure (III) hervorgeht.



E. Lippmann hat also völlig richtig vermutet, dass die als Lösungsmittel angewandten Benzolhomologen sich bei Wasserbadtemperatur an der Zersetzungsreaktion des Benzoylperoxyds beteiligen: doch war er mit der Analyse und Formulierung der entstandenen Kohlenwasserstoffe (aus Toluol sollte ein Kohlenwasserstoff $C_{14}H_{12}$ entstehen¹⁾) und mit der Deutung des Verlaufs der Reaktion im Irrtum.

Die Verfolgung der Einwirkung des Toluols und anderer Kohlenwasserstoffe auf Benzoylperoxyd bei Wasserbadtemperatur fällt in den Rahmen der neuerdings von J. Böseken und H. Gelissen²⁾ mit soviel Erfolg begonnenen interessanten Untersuchungen. Mit Rücksicht auf jene Arbeiten habe ich das Studium der Reaktionen des Benzoylperoxyds bei niedrigen Temperaturen nur soweit geprüft, als es nötig war, um die Grenzen der beiden nunmehr klar erkannten Reaktionsmöglichkeiten, Zerfall der Peroxyds ohne Beteiligung des Lösungsmittels bei rascher Steigerung der Temperatur über 100°, und Reaktion des Benzoylperoxyds mit dem organischen Lösungsmittel unter 100°, zu ermitteln. Diese Grenze liegt ungefähr beim Siedepunkt des Toluols, wo zwar noch ganz annehmbare Ausbeuten an Diphenyl entstehen, daneben aber bereits das oben erwähnte p-Phenyl-toluol. Eine kleine Probe Benzoylperoxyd, für sich im offenen Reagenzglas erhitzt, explodiert unmittelbar oberhalb des Schmelzpunkts³⁾; im Kapillarröhrchen sieht man sofort nach dem Schmelzen Glasbläschen aufsteigen, die Explosion tritt aber weniger prompt, und sicher erst etwa bei 144° ein. Mit diesen beiden Temperaturen sind demnach die Scheidelinien zwischen den beiden Reaktionen gegen unten und gegen oben gegeben.

Experimentelles.

1. Zersetzung von Benzoylperoxyd für sich in der Stahlbombe.

Bei Wiederholung des Experiments von Fichter und Fritsch, Eintauchen einer mit bis zu 10⁶ gr Benzoylperoxyd gefüllten Stahlbombe

¹⁾ Vgl. Beilstein, Hdbch., 4. Aufl., Bd. 5, 643.

²⁾ R. 43, 869 (1924).

³⁾ 107° bei einem besonders reinen Präparat.

in ein auf 180—200° vorgewärmtes Ölbad, erhielt ich im besten Fall folgende Ausbeuten:

| Benzoylperoxyd angewandt gr | CO ₂ | | | Eisen- benzoat gr | Benzoe- säure gr | Diphenyl und Diphenylbenzol | | |
|-----------------------------------|-----------------|---------|------|-------------------------|------------------------|--------------------------------|---------|-------|
| | gef. gr | ber. gr | % | | | gef. gr | ber. gr | % |
| 7,345 | 2,0 | 2,67 | 74,9 | 0,25 | 0,3 | 2,5 | 4,657 | 53,42 |

Ausser dem Diphenyl liess sich etwas Diphenylbenzol isolieren; der Rest der zähen hochsiedenden Stoffe verkohlte bei der Destillation im Vakuum.

2. Zersetzung von Benzoylperoxyd in Gegenwart von Toluol oder Xylol in der Stahlbombe.

10 gr Benzoylperoxyd und 10 cm³ Toluol wurden in der Stahlbombe in ein auf 180—200° vorgewärmtes Ölbad getaucht; nach erfolgter schwach hörbarer Explosion wurde zuerst das Kohlendioxyd durch das *Le Rossignol*-Ventil abgelassen und im Kaliapparat aufgefangen. Dann wurde der Inhalt der Bombe mit Äther herausgelöst, wobei Eisenbenzoat zurückblieb, und die gelbe Ätherlösung mit 2-n. Natriumhydroxyd von Benzo Säure befreit. Nach dem Verjagen des Äthers wurde im Vakuum destilliert; bis etwa 50° ging Toluol über, von 110—130° Diphenyl als gelbliche Krystallmasse, die nach der Reinigung durch Krystallisation aus Alkohol weiss wurde und dann bei 70° schmolz. Zwischen 180 und 200° konnte eine Fraktion aufgefangen werden, welche Kryställchen vom Smp. 201° lieferte, wohl p-Diphenylbenzol.

Die Versuche mit Xylol (käufliches Präparat, im wesentlichen m-Xylol) verliefen ganz analog; folgende Tabelle lässt die Gewichtsverhältnisse übersehen:

| Benzoylperoxyd angewandt gr | Toluol | | Kohlendioxyd | | | Eisen- benzoat gr | Benzoe- säure gr | Diphenyl | | |
|-----------------------------------|--------------|--------------|--------------|---------|------|-------------------------|------------------------|----------|---------|------|
| | angew. gr | zurück gr | gef. gr | ber. gr | % | | | gef. gr | ber. gr | % |
| 8,232 | 10 | 9,8 | 1,996 | 2,992 | 66,7 | 0,30 | 0,4 | 1,98 | 5,24 | 37,8 |
| 7,142 | 10 | 9,8 | 1,893 | 2,596 | 72,8 | 0,25 | 0,4 | 1,79 | 4,547 | 39,4 |
| Xylol | | | | | | | | | | |
| 7,833 | 10 | 9,75 | 2,170 | 2,847 | 76,2 | 0,26 | 0,37 | 2,05 | 4,986 | 41,1 |
| 7,294 | 10 | 9,85 | 1,7855 | 2,651 | 67,4 | 0,24 | 0,35 | 1,71 | 4,643 | 36,8 |

Diesen Zahlen nach übt die Gegenwart der Kohlenwasserstoffe keinen entscheidenden Einfluss auf die Zersetzung des Benzoylperoxyds aus; die angewandten Kohlenwasserstoffe werden im wesentlichen unverändert zurückerhalten.

3. Zersetzung von Benzoylperoxyd durch Kochen mit Toluol oder Xylol am Rückflusskühler.

10 gr Benzoylperoxyd wurden mit 30 gr Toluol im Rundkolben am Rückflusskühler mehrere Stunden lang gekocht, wobei sich die

Lösung gelblich färbte und beim Abkühlen schwach trübte. Nach dem Verdünnen mit Äther wurde mit 2-n. Natronlauge die in etwas grösserer Menge als bei den bisherigen Versuchen entstandene Benzoesäure ausgezogen; aus der von Säure befreiten Lösung wurde der Äther abgedampft und der Rückstand im Vakuum destilliert. Zwischen 30° und 50° ging Toluol über; von 115 bis 130° Diphenyl, das dann durch Destillation mit Wasserdampf farblos erhalten wurde und den Schmelzpunkt 70° aufwies. Über 180° kam eine dickflüssige gelbliche Fraktion, aus der sich eine Spur Diphenyl-benzol krystallisiert ausschied (der Smp. erreichte nur 196°). Ausserdem enthält diese Fraktion ein wenig des im Abschnitt 6 besprochenen p-Phenyl-toluol.

Mit siedendem Xylol verlaufen die Versuche am Rückflusskühler ganz analog wie mit Toluol; beim Arbeiten mit grösseren Ansätzen (50 gr Peroxyd) fand ich (was aus der unten folgenden Tabelle bei den kleineren Substanzmengen nicht hervorgeht), dass in Xylollösung relativ mehr Diphenyl und weniger unsymmetrischer Kohlenwasserstoff (vermutlich ein Phenyl-xylol) entsteht als in Toluollösung.

In siedendem Cymol verläuft die Zersetzung genau wie in der Bombe ohne Lösungsmittel.

| Benzoylperoxyd angewandt gr | Toluol | | Benzoe- säure gr | Diphenyl | | |
|-----------------------------------|--------------|--------------------|------------------------|----------|---------|------|
| | angew. gr | zurück gr | | gef. gr | ber. gr | % |
| 10 | 30 | 29,6 ¹⁾ | 0,65 | 2,7 | 6,365 | 42,4 |
| 9,8 | 30 | 29,7 | 0,7 | 2,3 | 6,238 | 37,2 |
| Xylol | | | | | | |
| 10 | 30 | 29,5 | 0,7 | 2,45 | 6,365 | 38,5 |
| 9,95 | 30 | 29,7 | 0,55 | 2,4 | 6,334 | 37,9 |

4. Zersetzung von Benzoylperoxyd durch Kochen mit Nitrobenzol und Paraffin.

Die Zersetzung des Peroxyds geht in diesen beiden Lösungsmitteln sehr stürmisch vor sich, sie wird in Paraffin (Sdp. ca. 300°) direkt zur Explosion. Der Nitrobenzolversuch wurde durch Destillation im Vakuum aufgearbeitet, der Paraffinversuch durch Destillation mit Wasserdampf.

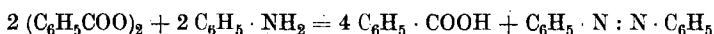
| Benzoylperoxyd angewandt gr | Nitrobenzol | | Benzoe- säure gr | Diphenyl | | |
|-----------------------------------|--------------|--------------|------------------------|----------|---------|------|
| | angew. gr | zurück gr | | gef. gr | ber. gr | % |
| 10 | 30 | 29,7 | 0,6 | 2,3 | 6,365 | 36,1 |
| Paraffin | | | | | | |
| 9,7 | 30 | 29,8 | 0,5 | 2,1 | 6,173 | 34,0 |

5. Benzoylperoxyd und Anilin.

Werden gleiche Gewichtsteile (je 25 gr) Benzoylperoxyd und frisch destilliertes Anilin in einem Rundkolben zusammengebracht, so tritt

¹⁾ Enthält etwas Phenyl-toluol, da das Toluol mit Wasserdampf abdestilliert wurde.

sofort Dunkelfärbung ein und das Gemisch erwärmt sich stark. Ich erhitzte dann noch solange am Rückflusskühler, bis kein Peroxyd mehr nachzuweisen war, löste in Äther auf und fällte durch Einleiten von Chlorwasserstoffgas das noch vorhandene Anilin als Chlorhydrat aus; in diesem Niederschlag steckte auch unlösliches Anilinschwarz (5 gr). Dann wurde der filtrierte ätherischen Lösung durch Natronlauge die Benzoësäure entzogen, und der Rest nach dem Verjagen des Äthers mit Wasserdampf destilliert. Dabei ging rotes Azobenzol über (5 gr), das nach der Krystallisation aus Alkohol bei 67° schmolz (statt 68—70°). Es war bei diesem Versuch beinahe die theoretische Menge Benzoësäure (22,5 statt 24 gr) entstanden, dafür aber wurde kein Diphenyl gefunden, oder also, das Benzoylperoxyd hatte ausschliesslich als Oxydationsmittel gewirkt, etwa im Sinne der Gleichung



6. Benzoylperoxyd mit Toluol bei Wasserbadtemperatur.

Nach der Vorschrift von *E. Lippmann* wurden 250 gr Toluol in einem Kolben auf dem Wasserbad erhitzt und langsam 100 gr Benzoylperoxyd eingetragen, wobei eine schwache Gasentwicklung stattfindet. *Lippmann* gibt an, dass die Reaktion nach drei Stunden beendet sei, weil nichts mehr auskrystallisiere. Ich habe mich bemüht, solange im Wasserbad zu erwärmen, bis dass mit Kaliumjodid-stärkekleister kein Peroxyd mehr nachweisbar ist; dazu ist ungefähr eine Woche erforderlich. Unterbricht man vorher und arbeitet auf, so besteht die Gefahr, dass der Rest des Peroxyds noch nachträglich in andern Richtungen reagiert.

Bei der Aufarbeitung hielt ich mich zunächst auch an die Angaben *E. Lippmanns*; es wurde also das Toluol abdestilliert, und der dickliche Rückstand zur Entfernung der Benzoësäure mit Natriumhydroxyd gekocht, dann mit Äther aufgenommen, und nach dem Vertreiben des Äthers der Destillation mit Wasserdampf unterworfen. Das ist wieder eine sehr zeitraubende Operation, insofern nach dem raschen Übergehen eines Restes von Toluol sich ein schwach gelbüch gefärbtes Öl sehr langsam verflüchtigt. Neben demselben lässt sich auch stets Benzoësäure nachweisen, die vielleicht aus noch vorhandenem Benzoylperoxyd stammt.

Das Öl, das dem wässrigen Destillat mit Äther entzogen wurde, habe ich in einem *G. Widmer'schen* Mikrofraktionierkolben¹⁾ destilliert, um es womöglich in mehrere Fraktionen zu teilen. Es liess sich aber nur eine Hauptfraktion vom Sdp. 261—265° auffangen.

0,2821 gr Subst. gaben 0,9577 gr CO₂ und 0,1850 gr H₂O
 4,992 mgr Subst. gaben 16,923 mgr CO₂ und 3,250 mgr H₂O

C₁₃H₁₂ Ber. C 92,80 H 7,20%
 Gef. „ 92,62; 92,48 „ 7,34; 7,28%

¹⁾ Helv. 7, 59 (1924).

Das Öl ist der Analyse nach ein Phenyl-toluol oder Methyl-diphenyl. Dem Siedepunkt nach könnte es sich um o-Methyl-diphenyl (Sdp. 261—264°) oder um p-Methyl-diphenyl (Sdp. 263—267°) handeln: das letztere müsste aber, wenn es rein wäre, fest sein und bei 47—48° schmelzen¹⁾. Da bei der Oxydation nur p-Phenyl-benzoësäure gefasst wurde (s. u.), so dürfte das Öl als Hauptprodukt p-Methyl-diphenyl enthalten, dem aber o-Methyl-diphenyl beigemischt ist.

Zur Oxydation habe ich, abweichend von *Lippmann*, eine Lösung von Chromtrioxyd in Eisessig verwendet; es entsteht dabei neben der p-Phenyl-benzoësäure noch Benzoësäure, die am einfachsten durch Sublimation entfernt wird. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren wies der schwer sublimierbare Anteil den Smp. 214—216° auf.

| | | |
|---|-------------------------------|----------------------------|
| 0,2314 gr Subst. gaben | 0,6661 gr CO ₂ und | 0,1082 gr H ₂ O |
| 0,1836 gr Subst. gaben | 0,5304 gr CO ₂ und | 0,0805 gr H ₂ O |
| C ₁₃ H ₁₀ O ₂ * Ber. C | 78,76 | H 5,09% |
| Gef. „ | 78,53; 78,81 | „ 5,23; 4,91% |

Von den drei isomeren Phenyl-benzoësäuren schmilzt die o-Säure bei 110—111°, die m-Säure bei 166°, und die p-Säure bei 224°²⁾; es kommt somit nur die letztere in Betracht.

Die Aufarbeitung der Versuche, wo Benzoylperoxyd mit Toluol auf dem Wasserbad erhitzt wird, lässt sich übrigens sehr vereinfachen und beschleunigen, wenn man nach Entfernung der Benzoësäure direkt im Vakuum fraktioniert. Ich beobachtete dabei noch einige weitere Produkte, deren Untersuchung ich aber, wie erwähnt, im Hinblick auf die gleichzeitigen Arbeiten der Herren *Böeseken*, *Gelissen* und *Hermans*³⁾ nicht weiter getrieben habe.

Es sei mir an dieser Stelle gestattet, Herrn Prof. Dr. *Fr. Fichter*, auf dessen Anregung hin diese Arbeit entstand und Herrn Prof. *Jocelyn Field Thorpe*, C. G. B., D. Sc., F. R. S., in dessen Laboratorium die Versuche 1—5 durchgeführt wurden, meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

London, Imperial College of Science and Technology.
Basel, Anstalt für Anorganische Chemie.

¹⁾ *L. Gattermann*, A. **347**, 381 (1906). Mein Präparat erstarrte wohl im Eis-Kochsalzgemisch, schmolz aber wieder beim Herausnehmen.

²⁾ *Beilstein*, Hdbch., 3. Aufl., Bd. **2**, 1462 gibt 218—219° an; *G. Ciamician* und *P. Silber*, B. **28**, 1556 (1895), fanden 224°.

³⁾ Vgl. *H. Gelissen* und *P. H. Hermans*, B. **58**, 285 (1925).

Über ortho-Nitroaldehyde der Anthrachinonreihe

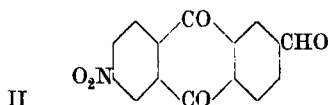
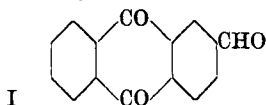
(I. Mitteilung über Anthracenderivate)

von Paul Ruggli und Edwin Brunner.

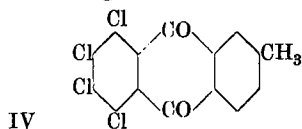
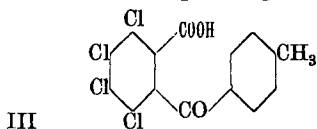
(14. II. 25.)

In der vorliegenden Mitteilung soll die Synthese zweier ortho-Nitroaldehyde der Anthrachinonreihe beschrieben werden, deren Darstellung uns zum Zwecke eines Vergleichs mit dem o-Nitrobenzaldehyd von Interesse schien. Es wäre denkbar, dass sich solche Nitroaldehyde in Anlehnung an die *Baeyer*'sche Synthese in symmetrische 1,2-Indigoide der Anthrachinonreihe überführen liessen. Letztere Körperklasse war zu Beginn der vorliegenden Untersuchung noch nicht bekannt¹⁾, obwohl mehrere Literaturstellen²⁾ auf Ansätze zu ihrer Synthese hinweisen; inzwischen ist das Problem für die 2,3-Stellung des Anthrachinons von der *Gesellschaft für Chemische Industrie* in Basel³⁾ auf anderem Wege gelöst worden.

Nitriert man den bekannten Anthrachinon-2-aldehyd (Formel I), so erhält man nach *A. Eckert*⁴⁾ 6-Nitro-anthrachinon-2-aldehyd (Formel II), also Nitrierung im andern Kern. Das gleiche Produkt erhielt dieser Autor beim Nitrieren von Anthrachinonyl-acrylsäure, dem Analogon der Zimtsäure.



Es lag nun der Gedanke nahe, diese Abwanderung der Nitrogruppe zu verhindern, indem man den einen Benzolkern vollständig substituierte. Es wurde daher das 2-Methyl-5,6,7,8-tetrachlor-anthrachinon (Formel IV) als Ausgangsmaterial gewählt. Letztere Verbindung wird erhalten, indem man Tetrachlor-phtalsäure-anhydrid mit Toluol unter dem Einfluss von Aluminiumchlorid zu p-Toluyl-tetrachlor-o-benzoësäure (Formel III) kondensiert und das erhaltene Produkt durch Abspaltung von Wasser zum Ring schliesst.



Diese Reaktion ist vor kurzem in dem französischen Patent Nr. 520 542 der Höchster Farbwerke vorm. *Meister, Lucius und Brüning*⁵⁾

¹⁾ Von unsymmetrischen Anthrachinon-haltigen Indigoiden sind mehrere bekannt.

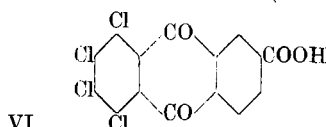
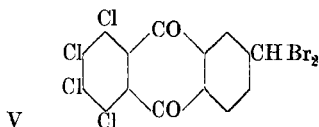
²⁾ Vergl. den Nekrolog auf *R. Bohn* von *E. Noetling*, *Helv.* 5, 568 (1922); *C. Willgerodt* und *F. Maffezzoli*, *J. pr.* [2] 82, 205 (1910); *A. Eckert*, *M.* 35, 289 (1914). Es finden sich noch weitere Arbeiten, in welchen das Ziel der Untersuchung nicht angegeben wurde.

³⁾ Schweizer Patente 103 217, 103 647 bis, 103 651, 103 422, 103 465, 103 467, 103 468; vergl. auch *C.* 1924, II 1027. ⁴⁾ *M.* 35, 289 (1914). ⁵⁾ *C.* 1921, IV., 804.

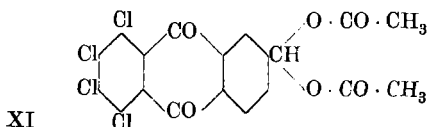
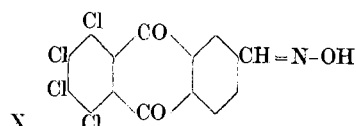
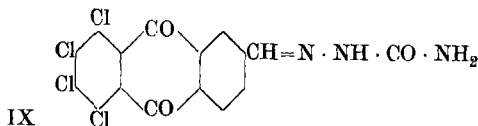
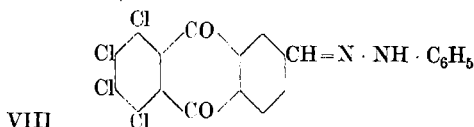
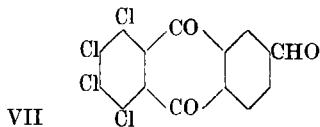
angegeben worden. Die Darstellung der substituierten Benzoyl- benzoë- säure gelingt sehr glatt, doch konnten wir mangels experimenteller Angaben über die Ausführung des Ringschlusses erst nach einer grösseren Versuchsreihe mit Hilfe von schwachem Oleum bei 120° das Antrachinon- derivat in einer Ausbeute von bisher 20% der Theorie erhalten. Bei milderer Bedingungen bleibt die Toluyl-tetrachlor-o-benzoësäure grösstenteils unverändert, bei höherer Temperatur oder stärkerem Oleum entstehen wasserlösliche Produkte, anscheinend Sulfosäuren. Einige Versuche mit Borsäure-Schwefelsäure oder mit Phosphorpen- toxyd führten nicht zum Ziel; in letzterem Falle entstand ein phosphor- haltiges Produkt. Auch die Vakuumdestillation führte nicht zur Wasser- abspaltung.

Die kürzlich publizierte Methode von *A. Bistrzycki* und *K. Krauer*¹⁾, die substituierten Benzoyl-benzoësäuren vor dem Ringschluss zu reduzieren, ergab für den vorliegenden Fall harzige Produkte. Auch diese Autoren weisen auf die Schwierigkeiten hin, höher substituierte Benzoyl-benzoësäuren in Anthrachinon-derivate überzuführen.

Durch längere Einwirkung von Brom auf die heisse Nitrobenzol- lösung des 2-Methyl-5,6,7,8-tetrachlor-anthrachinons (Formel IV) wurde das 2-Dibrommethyl-5,6,7,8-tetrachlor-anthrachinon (Formel V) in goldgelben Krystallen erhalten. Bei noch stärkerer Bromierung scheint ein Tribrom-derivat zu entstehen, da in diesem Fall bei der Verseifung die 5,6,7,8-Tetrachlor-anthrachinon-2-carbonsäure (Formel VI) erhalten wurde. Durch Verseifung des Dibromderivates (Formel V)



mit konzentrierter Schwefelsäure entsteht der 5,6,7,8-Tetrachlor- anthrachinon-2-aldehyd (Formel VII), der durch Überführung in ein Phenylhydrazon (Formel VIII), Semicarbazon (Formel IX), Oxim (Formel X) und ein Diacetat (Formel XI) näher charakterisiert wurde.

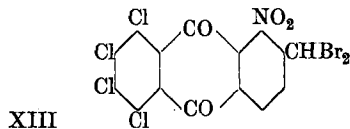
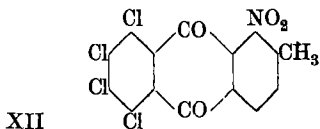


¹⁾ Helv. 6, 750 (1923).

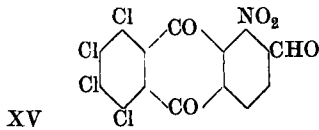
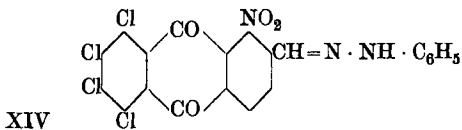
Versuche, den Aldehyd unter den verschiedensten Bedingungen direkt zu nitrieren, führten, sofern überhaupt eine Reaktion eintrat, infolge Oxydation zur entsprechenden Carbonsäure (Formel VI). Auch wäre ja nach Analogie der Nitrierung des Benzaldehydes vorwiegend die Metanitro-Verbindung, also Nitrierung in 4-Stellung zu erwarten gewesen. Es wurde daher weiter versucht, den Aldehyd mit Essigsäure-anhydrid und Natriumacetat in die entsprechende Zimtsäure überzuführen, da diese bekanntlich in der Benzolreihe in ortho- und para-Stellung nitriert wird. Doch wurde bei einem Versuche, den 5,6,7,8-Tetrachlor-anthrachinon-2-aldehyd der *Perkin'schen* Reaktion zu unterwerfen, auch bei höherer Temperatur keine „Zimtsäure“, sondern das entsprechende Diacetat (Formel XI) erhalten, welches auch leicht durch Erwärmen des Aldehydes mit Essigsäure-anhydrid allein entsteht. Vielleicht verhindert gerade diese Bildung des Diacetates das Eintreten einer normalen *Perkin'schen* Reaktion. Das Diacetat wird ähnlich dem Chloral-diacetat leicht wieder in seine Komponenten gespalten und konnte daher, trotz vielen Versuchen, ebensowenig wie der freie Aldehyd nitriert werden, auch nicht in Essigsäure-anhydrid.

Es blieb daher nichts anderes übrig, als den umgekehrten Weg einzuschlagen, das heisst *zuerst zu nitrieren und erst dann die Aldehydgruppe zu bilden*.

Wir gingen daher weiterhin vom 1-Nitro-2-methyl-5,6,7,8-tetrachlor-anthrachinon (Formel XII) aus, welches durch Nitrieren des Methyl-tetrachlor-anthrachinons (Formel IV) leicht erhalten wird und bereits in dem erwähnten Höchster Patent beschrieben ist. Obwohl in Analogie mit der nicht besonders glatt verlaufenden Seitenkettenbromierung des o-Nitrotoluols eine glatte Bromierung der mit negativen Gruppen überladenen Anthrachinonmolekel kaum erwartet wurde, gelang es recht gut, durch längeres Erhitzen mit überschüssigem Brom in Nitrobenzol (mit oder ohne Gegenwart von Phosphorpentabromid)

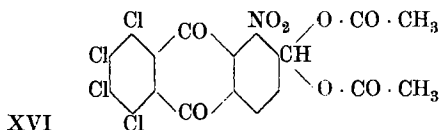


zwei Bromatome einzuführen und zum 1-Nitro-2-dibrommethyl-5,6,7,8-tetrachlor-anthrachinon (Formel XIII) zu gelangen. Durch kurzes Erwärmen mit Phenylhydrazin in Eisessig geht dasselbe in das Phenylhydrazon des 1-Nitro-5,6,7,8-tetrachlor-anthrachinon-2-aldehydes (Formel XIV) über, im Gegensatz zu der nicht nitrierten Dibrommethyl-Verbindung (Formel V), welche diese Reaktion nicht gibt.



Der freie o-Nitroaldehyd (Formel XV) konnte durch direkte Verseifung der Dibrommethyl-Verbindung (Formel XIII) mit Schwefelsäure erhalten werden, doch wurden auf diesem Wege keine schönen Analysenpräparate erhalten. Erst nach Abschluss der weiter unten beschriebenen Versuche in der chlorfreien Reihe fanden wir eine glatte Verseifungsmethode, die darin bestand, die Dibrommethyl-Verbindung (Formel XIII) mit der berechneten Menge Silberacetat in Eisessig zu kochen. Es scheint sich dabei zuerst das Diacetat zu bilden, das bei der Aufarbeitung direkt den freien 1-Nitro-5,6,7,8-tetrachlor-anthrachinon-2-aldehyd (Formel XV) gibt.

Der o-Nitroaldehyd besteht aus gelblichen Kryställchen vom Schmelzpunkt 265—268°. Bei Einwirkung von Phenylhydrazin in Eisessig scheidet sich langsam in der Kälte, rascher beim Erwärmen, das Phenylhydrazon (Formel XIV) ab. Durch Kochen des Aldehydes mit Essigsäure-anhydrid wurde das Diacetat des 1-Nitro-5,6,7,8-tetrachlor-anthrachinon-2-aldehydes (Formel XVI) erhalten.



Lässt man auf den freien o-Nitroaldehyd Aceton und Alkali einwirken, so finden scheinbar ähnliche Vorgänge statt, wie bei der Baeyer'schen Indigosynthese aus o-Nitrobenzaldehyd. Die anfänglich orange gefärbte, kalte Lösung des o-Nitro-aldehydes in Aceton schlug nach Zusatz von einigen Tropfen verdünntem Alkali nach grün um und verdunkelte sich nach einigem Umschütteln bis zur blauschwarzen Farbe. Nach einiger Zeit hatte sich dann ein violettschwarzes, amorphes Pulver ausgeschieden, das aber nach seinen Eigenschaften nicht der gesuchte Indigo zu sein scheint.

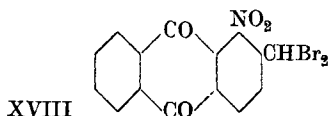
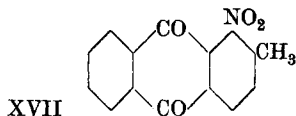
Um die Natur dieses Produktes näher aufklären zu können, müsste eine grössere Menge Material beschafft werden, deren Herstellung in der Tetrachlorreihe infolge der recht mässigen Ausbeute beim Anthrachinon-ringschluss unverhältnismässig viel Zeit beansprucht hätte. Nach den günstigen Ergebnissen, welche die Seitenketten-bromierung in der Tetrachlorreihe trotz ortho-ständiger Nitro-gruppe gezeigt hatte, war es möglich, die vorhin beschriebene Reaktionsfolge auch bei einfacheren Anthrachinon-derivaten durchzuführen, deren einer Kern nicht substituiert war.

Im folgenden sollen daher einige Reaktionen des gewöhnlichen 2-Methyl-anthrachinons beschrieben werden, die zu dem 1-Nitro-anthrachinon-2-aldehyd der halogenfreien Reihe führten.

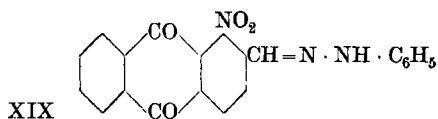
Nitriert man das 2-Methyl-anthrachinon, am besten nach der kürzlich publizierten Vorschrift von Eder, Widmer und Büttler¹⁾, so

¹⁾ Helv. 7, 347 (1924); Römer und Link, B. 16, 696 (1883).

erhält man sehr leicht das 1-Nitro-2-methyl-anthrachinon (Formel XVII). In diese Verbindung können, ebenso wie bei der schon besprochenen in der Tetrachlorreihe, zwei Bromatome eingeführt werden, und es gelang so, das 1-Nitro-2-dibrommethyl-anthrachinon (Formel XVIII) darzustellen. Diese Reaktion ist insofern bemerkenswert, als Chlor unter ähnlichen Bedingungen bekanntlich die Nitrogruppe eliminiert¹⁾.



Mit Phenylhydrazin in Eisessig geht dieses Dibromid nach kurzem Aufkochen in das Phenylhydrazon des 1-Nitro-anthrachinon-2-aldehyds über (Formel XIX).



Die Verseifung des 1-Nitro-2-dibrom-methyl-anthrachinons (Formel XVIII) zum freien o-Nitroaldehyd nach der bekannten Methode mit konzentrierter Schwefelsäure nahm hier einen unerwarteten Verlauf. Wohl trat eine kräftige Bromwasserstoffentwicklung ein, aber das entstehende Produkt war trotz der auf den Aldehyd ungefähr²⁾ stimmenden Analyse sicher nicht der erwartete Nitroaldehyd.

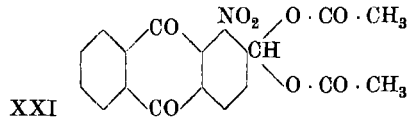
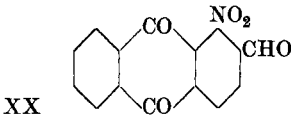
Der neue Körper bestand aus tiefroten Kryställchen. Dieselben liessen sich nicht in ein Phenylhydrazon überführen, eine Aldehydgruppe ist also nicht vorhanden. Dagegen ist der Körper in verdünntem wässrigen Alkali oder Ammoniak löslich und kann durch Ausfällen mit Säure gereinigt werden. Danach scheint es uns möglich, dass eine 1-Nitroso-2-carbonsäure vorliegt, doch konnte die Konstitution noch nicht einwandfrei erwiesen werden. Die Verbindung zeigt die Eigenschaften eines roten bis bordeauxfarbenen Wollfarbstoffs und wird in anfangs neutralen, später essigsauerm Bade gefärbt. Kocht man die Substanz mit Essigsäure-anhydrid, so entsteht ein gelbes Produkt, welches sich beim Erwärmen auf 200° unter Abspaltung von sauren Dämpfen wieder in den roten Farbstoff zurückverwandelt. Es ist demnach keine eigentliche Acetylierung, sondern eine Anlagerung von Essigsäure-anhydrid eingetreten, was durch die Analyse bestätigt wird.

Nachdem also die Behandlung des 1-Nitro-2-dibrommethyl-anthrachinons mit Schwefelsäure nicht zu einer einfachen Verseifung geführt hatte, konnte nach einer Reihe von weiteren Versuchen eine glatte Verseifungsmethode in der Behandlung mit Silberacetat in heissem

¹⁾ Badische Anilin- und Sodafabrik, D.R.P. 128845, 252578, 254450.

²⁾ C und N stimmen, H wurde 1% zu hoch gefunden.

Eisessig gefunden werden. Anstelle des erwarteten Aldehyd-diacetats erhält man hierbei gleich den freien 1-Nitro-anthrachinon-2-aldehyd (Formel XX) in völlig halogenfreier Form. Er stellt ein gelbliches Krystallpulver dar und schmilzt bei 228—230°. Mit Phenylhydrazin gibt er in der Kälte langsam, in der Wärme rascher das Phenylhydrazon (Formel XIX). Beim Erwärmen mit Essigsäure-anhydrid geht der Nitroaldehyd in sein Diacetat (Formel XXI) über.



Bei der Einwirkung von Aceton und Alkali auf den o-Nitroaldehyd finden auch hier ähnliche Erscheinungen statt, wie sie beim 1-Nitro-5, 6, 7, 8-tetrachlor-anthrachinon-2-aldehyd beschrieben wurden. Es scheidet sich ein violettschwarzes Pulver aus, das aber nach seinem Verhalten nicht als Anthrachinon-Indigo angesprochen werden kann. Wir gedenken die Kondensation unter veränderten Bedingungen weiter zu untersuchen.

Experimenteller Teil.

p-Toluyl-tetrachlor-*o*-benzoessäure. (Formel III.)

In einem geräumigen Dreihalskolben mit Rückfluss- und Rührvorrichtung wurden 350 gr frisch im Trockenschrank bei 260° geschmolzenes, feingepulvertes Tetrachlor-phtalsäure-anhydrid in 1,5 Liter trockenem Toluol aufgeschlämmt und allmählich mit 500 gr technischem Aluminiumchlorid versetzt. Sogleich begann eine kräftige Salzsäureentwicklung, und das Reaktionsgemisch färbte sich grün unter Selbsterwärmung auf ca. 50°. Nach einer Stunde seit Beginn wurde noch während 4 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt. Die am Ende der Reaktion braungefärbte Lösung, in einer Kältemischung abgekühlt, wurde dann sorgfältig mit Eis versetzt, wobei sich eine gelbbraune, knollige Masse abschied. Nach Zusatz von ca. 20 cm³ roher Salzsäure wurde das überschüssige Toluol mit Wasserdampf abgeblasen. Das im Kolben zurückgebliebene Produkt war ein dunkelbraunes Öl, welches, in eine Schale ausgegossen, in der Kälte zu einem krystallinen Kuchen erstarrte. Die Reinigung erfolgte über das Natriumsalz, welches jedoch in Wasser ziemlich schwer löslich war. Der gepulverte Kuchen wurde in ca. 30 Liter heissem Wasser, dem 50 gr wasserfreies Natriumcarbonat beigefügt waren, aufgelöst und heiss filtriert. Beim Ansäuern des kalten Filtrates fiel die Toluyl-tetrachlor-benzoessäure in weissen Flocken aus. Filtriert und auf dem Wasserbade getrocknet, wurde sie in einer Ausbeute von 420 gr = 95% erhalten.

Zur präparativen Verarbeitung war das Produkt direkt verwendbar, andernfalls werden je 100 gr aus 400 cm³ heissem Benzol unter

Zusatz von Tierkohle umkrystallisiert. Durch Beifügen von Calciumchlorid kann das stets vorhandene Wasser gebunden werden. Der Schmelzpunkt liegt, wie das Patent¹⁾ angibt, bei 172°.

2-Methyl-5,6,7,8-tetrachlor-anthrachinon. (Formel IV.)

50 gr p-Toluyt-tetrachlor-o-benzoësäure wurden mit 450 gr 2-proz. Oleum ($d=1,830$ bei 19°) behandelt, indem man sie zunächst mit einem Teil des Oleums in einer Schale zerrieb und nach Zugabe des Restes die dunkelrote Lösung in einem Kolben 30 Minuten im Ölbad auf 120° Innentemperatur (Ölbadtemperatur 130°) erwärmte. Nach dem Erkalten wurde die Lösung in einer geräumigen Schale vorsichtig unter Rühren mit Eis versetzt, wobei sich das Reaktionsprodukt in gelben Klumpen abschied, die nach völligem Erkalten zerdrückt und durch ein Tuchfilter abgesaugt wurden. Waschen mit Wasser ist nicht empfehlenswert, da sich sonst alles zu einem klebrigen Klumpen zusammenballt. Man löst die Masse direkt in heissem Eisessig und filtriert durch ein Tuchfilter. Beim Erkalten scheidet sich das Methyl-tetrachlor-anthrachinon in schönen gelben Nadeln ab, die bereits fast den richtigen Schmelzpunkt 192° zeigen. Ausbeute an reiner Substanz 10 gr. Diese lässt sich sehr gut aus Essigester umkrystallisieren.

2-Dibrommethyl-5,6,7,8-tetrachlor-anthrachinon. (Formel V.)

Der Apparat, in dem die Bromierung des Methyl-tetrachlor-anthrachinons ausgeführt wurde, bestand aus einem Jenenser Kolben von 200 cm³ Inhalt, in dessen Hals ein etwa 50 cm langes Kühlrohr eingeschliffen war. Das Brom wurde durch einen Tropftrichter zutropfen gelassen, der durch ein dünnes angeschmolzenes Glasrohr verlängert war, dass er, lose im Kühlraum hängend, bis in den Kolben reichte.

Im Kolben wurden 10 gr Methyl-tetrachlor-anthrachinon in 50 cm³ Nitrobenzol bei 150° gelöst und im Paraffinbad 9 Stunden bei 150° bis 160° Ölbadtemperatur gehalten. Innerhalb 7 bis 8 Stunden wurde eine Lösung von 4,5 cm³ Brom (= 3 Mol., anstatt der berechneten 2 Mol.) in 10 cm³ Nitrobenzol zutropfen gelassen. Eine halbe Stunde nach Beginn trat eine kräftige Bromwasserstoffentwicklung ein. Nach beendeter Reaktion wurde die Masse, die noch freies Brom enthielt, in eine Schale gegossen, worauf sich über Nacht goldgelbe Krystalle (9,0 gr) abschieden, die abgesaugt und mit Alkohol nachgewaschen wurden. Der Rest liess sich aus der Nitrobenzolzutterlauge mit Alkohol fällen. Gesamtausbeute: 13,2 gr Rohprodukt vom Schmelzpunkt 160—170°. 1,0 gr Rohprodukt gab, verseift und mit Phenylhydrazin umgesetzt, 0,6 gr (berechnet 0,8 gr) des unten beschriebenen Phenylhydrazons.

¹⁾ Farbwerke *Meister, Lucius und Brüning*, Französ. Patent 520542, C. 1921, IV, 804.

Zur Analyse wurde das Dibromid zweimal aus heissem Toluol umkrystallisiert. Es zeigt den Schmelzpunkt 196—197°.

0,1593 gr Subst. gaben 0,2898 gr Halogensilber
Ber. für $C_{15}H_4O_2Cl_4Br_2$: 0,2919 gr

Die Verbindung ist löslich in heissem Benzol, Toluol, Nitrobenzol und Eisessig.

5,6,7,8-Tetrachlor-anthrachinon-2-carbonsäure. (Formel VI.)

Erwärmt man 5,7 gr Methyl-tetrachlor-anthrachinon mit 4,8 cm³ Brom (= 6 Mol., also mit einem grossen Überschuss) in der vorhin beschriebenen Weise, so entsteht ein Produkt, das bei wiederholtem Umkrystallisieren aus Eisessig seinen Schmelzpunkt ständig ändert. Derselbe stieg von 194° bis 304°, offenbar entsprechend der Verseifung eines nicht isolierten Tribromides zur Carbonsäure. Das Ergebnis der Analyse entspricht einer Tetrachlor-anthrachinon-carbonsäure.

0,2044 gr Subst. gaben 0,3440 gr CO₂ und 0,0205 gr H₂O
0,1004 gr Subst. gaben 0,1478 gr AgCl
0,1030 gr Subst. gaben 0,1506 gr AgCl
 $C_{15}H_4O_4Cl_4$ Ber. C 46,17 H 1,03 Cl 36,38%
Gef. „ 45,91 „ 1,12 „ 36,42; 36,17%

Das Natriumsalz der Tetrachlor-anthrachinon-carbonsäure ist schwerlöslich in Wasser.

5,6,7,8-Tetrachlor-anthrachinon-2-aldehyd. (Formel VII.)

3,0 gr Dibrommethyl-tetrachlor-anthrachinon wurden in 100 cm³ konz. Schwefelsäure während 5 Stunden auf 120—125° unter kräftigem Rühren erwärmt, wobei nach und nach alles in Lösung ging. Während der ganzen Verseifung war eine Bromwasserstoffentwicklung bemerkbar. Die abgekühlte gelbe Lösung wurde in Wasser gegossen; dabei schieden sich dicke, hellgelbe Flocken ab, die abfiltriert und noch feucht aus Eisessig umkrystallisiert wurden. Zur Analyse noch weitere dreimal umkrystallisiert. Schmelzpunkt 182—183°.

13,700 mgr Subst. gaben 24,100 mgr CO₂ und 1,480 mgr H₂O
0,1494 gr Subst. gaben 0,2274 gr AgCl
 $C_{15}H_4O_3Cl_4$ Ber. C 48,15 H 1,07 Cl 37,91%
Gef. „ 47,98 „ 1,21 „ 37,66%

Der Aldehyd stellt ein hellgelbes krystallines Pulver dar und ist löslich in Eisessig und Essigester. Er kann lange Zeit offen an der Luft liegen, ohne dabei zur Tetrachlor-anthrachinon-carbonsäure oxydiert zu werden.

Phenylhydrazon des 5,6,7,8-Tetrachlor-anthrachinon-2-aldehyds.
(Formel VIII.)

1,0 gr Tetrachlor-anthrachinon-aldehyd wurde in ca. 20 cm³ Eisessig heiss gelöst. Nach dem Erkalten wurde die Lösung mit ca. 1 gr Phenylhydrazin versetzt, wobei sich sogleich ein roter dicker Nieder-

schlag abschied. Das entstandene Phenylhydrazon wurde auf dem Wasserbade etwa 10 Minuten erwärmt, noch warm abgesaugt, mit viel Alkohol gewaschen und getrocknet. Ausbeute 1,2 gr = 96%. Unter dem Mikroskop betrachtet zeigte es violettrote Nadelchen. Schmelzpunkt über 300°. Zur Analyse wurde das Phenylhydrazon aus Pyridin umkrystallisiert.

0,1238 gr Subst. gaben 6,60 cm³ N₂ (14°, 743 mm)

0,1420 gr Subst. gaben 0,1745 AgCl

C₂₁H₁₀O₂N₂Cl₄ Ber. N 6,04 Cl 30,57%

Gef. „ 6,10 „ 30,40%

In den niedersiedenden organischen Lösungsmitteln ist das Phenylhydrazon gänzlich unlöslich.

Semicarbazon des 5,6,7,8-Tetrachlor-anthrachinon-2-aldehyd.

(Formel IX.)

1,0 gr des gereinigten Tetrachlor-anthrachinon-aldehyds wurde in 20 cm³ Eisessig heiss gelöst. Dazu wurde eine heisse Lösung von 1,0 gr Semicarbazid-chlorhydrat und 1,5 gr wasserfreiem Natriumacetat in 12 cm³ 50-proz. Essigsäure zugesetzt. Sogleich fiel ein gelber krystallinischer Niederschlag aus, der noch warm abfiltriert, mit Wasser aufgeköcht, nochmals filtriert und getrocknet wurde. Ausbeute 1,05 gr = 91% der Theorie.

Zur Analyse wurde er aus Essigsäure-anhydrid umkrystallisiert.

0,1760 gr Subst. gaben 15,0 cm³ N₂ (12°, 740 mm)

C₁₆H₇O₃N₃Cl₄ Ber. N 9,74 Gef. N 9,80%

Das Semicarbazon ist in Eisessig sehr schwer löslich. Es schmilzt über 300°, und bildet gelborange Krystalle.

Oxim des 5,6,7,8-Tetrachlor-anthrachinon-2-aldehyds.

(Formel X.)

1,0 gr Tetrachlor-anthrachinon-aldehyd wurden in 20 cm³ Eisessig heiss gelöst. Dazu wurde eine heisse Lösung von 1,0 gr Hydroxylamin-chlorhydrat und 1,5 gr wasserfreiem Natriumacetat gegeben. Es schieden sich allmählich feine, grüngelbe Nadelchen ab, die abfiltriert und mit Wasser nachgewaschen wurden. Ausbeute 0,7 gr = 67% der Theorie.

0,2208 gr Subst. gaben 7,05 cm³ N₂ (12°, 738 mm)

C₁₆H₅O₃NCl₄ Ber. N 3,59 Gef. N 3,66%

Zur Analyse wurde das Oxim aus Eisessig umkrystallisiert. Es schmilzt bei 234—235° und stellt ein gelbes, krystallines Pulver dar.

Diacetat des 5,6,7,8-Tetrachlor-anthrachinon-2-aldehyds.

(Formel XI.)

2,0 gr Tetrachlor-anthrachinon-aldehyd wurden in 40 cm³ Essigsäure-anhydrid während 2 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt, wobei nach und nach vollständige Lösung eintrat. In eine Schale aus-

gegossen, krystallisierte nach einigen Stunden das Diacetat in schönen, goldgelben Kryställchen aus. Nach dem Abfiltrieren wurde das Produkt zur Entfernung des ziemlich fest anhaftenden Essigsäure-anhydrids mit verdünnter Salzsäure aufgeköcht, mit Alkohol und Äther nachgewaschen und getrocknet. Ausbeute 2,2 gr = 86%. Zur Analyse dreimal aus Eisessig umkrystallisiert; Schmelzpunkt 172°.

0,1458 gr Subst. gaben 0,1762 gr AgCl
 $C_{10}H_{10}O_6Cl_4$ Ber. Cl 29,80 Gef. Cl 29,90%

Gegen Phenylhydrazin ist das Diacetat in Eisessiglösung in der Kälte beständig, in der Wärme hingegen wird das Essigsäure-anhydrid abgespalten, und sofort scheidet sich der charakteristische Niederschlag des roten Phenylhydrazons ab. Das Diacetat in konz. Schwefelsäure kalt gelöst, dann mit Eis vorsichtig, ohne allzu grosse Wärmeentwicklung wieder ausgefällt, zeigte deutlich am Schmelzpunkt (182°) und an seinem Verhalten gegen Phenylhydrazin, dass die Essigsäure-anhydridkomponente abgespalten worden war.

1-Nitro-2-methyl-5,6,7,8-tetrachlor-anthrachinon. (Formel XII.)

10 gr Methyl-tetrachlor-anthrachinon wurden bei Zimmertemperatur in 300 cm³ reiner konz. Schwefelsäure gelöst. Die tiefdunkelrote Lösung hellte sich beim Zusatz von 10 gr geschmolzenem Natriumnitrat auf, das während einer Stunde spatelweise zugegeben wurde. Am Schlusse der Reaktion hatte sich ein hellgelber Niederschlag abgeschieden. Die konzentriert schwefelsaure Lösung wurde mit Eis bis auf 1 Liter Wasser verdünnt, wobei das Reaktionsprodukt in hellgelben Flocken erhalten wurde. Abfiltriert, und mit ca. 50 cm³ Eisessig aufgeköcht, (zur Entfernung des in Eisessig leichtlöslichen Methyl-tetrachlor-anthrachinons), zeigte die Nitroverbindung den Schmelzpunkt 259°. Nach einmaligem Umkrystallisieren aus sehr viel Eisessig war die Substanz rein. Smp. 262°, wie ihn das Höchster Patent angibt. Ausbeute 7,5 gr = 67% der Theorie.

1-Nitro-2-dibrommethyl-5,6,7,8-tetrachlor-anthrachinon. (Formel XIII.)

10 gr Nitro-methyl-tetrachlor-anthrachinon wurden in derselben Apparatur wie bei der Bromierung des Methyl-tetrachlor-anthrachinons in 75 cm³ Nitrobenzol bei 150—160° gelöst. Während 9 Stunden wurde eine Lösung von 5,0 cm³ Brom in 10 cm³ Nitrobenzol zutropfen gelassen, bei einer Ölbadtemperatur von 160°. Es trat bald eine kräftige Bromwasserstoffentwicklung auf, die während der ganzen Bromierung andauerte. Nach beendeter Reaktion wurde die erkaltete Lösung in eine Schale ausgegossen, dabei krystallisierten bis zum andern Morgen 2 gr Bromierungsprodukt aus. Ein karmoisinroter, anhaftender Nebenkörper konnte mit Äther ziemlich leicht gewaschen werden. Zur Untersuchung war aber zu wenig von dem roten Produkt vorhanden.

Die erhaltenen mit Äther gewaschenen 2 gr wurden zweimal aus Essigsäure-anhydrid umkrystallisiert. Schmelzpunkt 246—248°.

0,1704 gr Subst. gaben 0,3154 gr Halogensilber

$C_{15}H_3O_4NCl_4Br_2$ Ber. 0,3218 gr Halogensilber

Die Nitrobenzolmutterlauge von der Bromierung wurde auf dem Wasserbade eingedampft, wobei sich noch 7,5 gr Bromierungsprodukt ausschied.

Das Nitro-dibrommethyl-tetrachlor-anthrachinon ist ein gelbes, krystallinisches Pulver, schwerlöslich in Benzol, Toluol, weniger schwer in Eisessig, Essigester, leicht löslich in Essigsäure-anhydrid und Nitrobenzol, das sich jedoch zum Umkrystallisieren nicht eignet.

Phenylhydrazon des 1-Nitro-5,6,7,8-tetrachlor-anthrachinon-2-aldehyd.
(Formel XIV.)

2 gr Nitro-dibrommethyl-tetrachlor-anthrachinon wurden in 150 cm³ Essigester heiss gelöst, und dann einige cm³ Essigester beigefügt. Die zum Sieden erhitzte Lösung färbte sich beim Zusatz von 2 cm³ Phenylhydrazin dunkelrot, und nach 10 Minuten Kochen hatte sich ein feinnadeliger Niederschlag ausgeschieden. Unter dem Mikroskop konnten deutlich die violettroten Nadeln des Phenylhydrazons von den hellen Krystallen des mitausgefallenen, bromwasserstoffsäuren Phenylhydrazins unterschieden werden. Nach dem Erkalten wurde abfiltriert, mehrere Mal mit Wasser nachgewaschen und getrocknet. Der Schmelzpunkt liegt über 300°. Ausbeute 1,2 gr.

0,1422 gr Subst. gaben 9,95 cm³ N₂ (9°, 734 mm)

0,1317 gr Subst. gaben 0,1506 gr AgCl

$C_{21}H_9O_4Cl_4N_3$ Ber. N 8,25 Cl 27,86%

Gef. „ 8,09 „ 28,14%

Das Phenylhydrazon ist schwerlöslich in heissem Alkohol, Eisessig, Essigester, Benzol, Toluol, leicht löslich in Pyridin.

1-Nitro-5,6,7,8-tetrachlor-anthrachinon-2-aldehyd. (Formel XV.)

5 gr Nitro-dibrommethyl-tetrachlor-anthrachinon wurden in 50 cm³ Eisessig am Rückflusskühler gekocht, bis ungefähr die Hälfte davon gelöst war. Daraufhin wurde 5 gr getrocknetes Silberacetat zugegeben, wobei sich nach und nach Silberbromid bildete. Nach einer Stunde wurde heiss abfiltriert, und dabei schieden sich aus der orange gefärbten Lösung schöne gelbe Nadelchen ab, die als Diacetat des Nitroaldehydes angesehen wurden. Beim Umkrystallisieren aus Eisessig trübte sich die vollständig klare Lösung plötzlich, und beim Abkühlen schied sich der o-Nitroaldehyd in blassgelben Kryställchen ab. Die Essigsäure-anhydrid-Komponente war also in heissem Eisessig abgespalten worden. Zur Analyse nochmals aus Eisessig umkrystallisiert. Schmelzpunkt 265—268°.

0,1176 gr Subst. gaben 0,1612 gr AgCl

$C_{15}H_3O_5NCl_4$ Ber. Cl 33,89 Gef. Cl 33,91%

Mit Phenylhydrazin in Eisessig scheiden sich nach einiger Zeit die typischen violettroten Nadeln des vorhin beschriebenen Phenylhydrazons aus.

Diacetat des 1-Nitro-5,6,7,8-tetrachlor-anthrachinon-2-aldehyd.
(Formel XVI.)

2 gr Nitro-tetrachlor-anthrachinon-aldehyd wurden in 10 cm³ Essigsäure-anhydrid während 1/2 Stunde zum Sieden erhitzt. Nach dem Abfiltrieren krystallisierte das Diacetat in schönen gelben Nadelchen. Zur Analyse wurde es aus Essigsäure-anhydrid umkrystallisiert. Der Schmelzpunkt liegt bei 250° unter Sintern und Schwärzung.

0,1740 gr Subst. gaben 3,90 cm³ N₂ (10°, 737 mm)

0,1314 gr Subst. gaben 0,1454 gr AgCl

C₁₉H₉O₈Cl₄N Ber. N 2,68 Cl 27,22%

Gef. „ 2,59 „ 27,43%

Die Essigsäure-anhydrid-Mutterlauge wurde mit wenig Wasser versetzt, dabei fiel der hellgelbe flockige Niederschlag des o-Nitroaldehydes aus.

1-Nitro-2-dibrommethyl-anthrachinon. (Formel XVIII.)

10 gr Nitro-methyl-anthrachinon¹⁾ wurden in derselben Apparatur, wie bei der Bromierung des Methyl-tetrachlor-anthrachinons beschrieben worden ist, mit 75 cm³ Nitrobenzol auf 160° erwärmt, wobei sich alles mit orange-brauner Farbe löste. Innerhalb 7—8 Stunden wurde eine Lösung von 5,66 cm³ Brom (= 1 1/2-fache theoretische Menge) in 10 cm³ Nitrobenzol zutropfen gelassen. Im ganzen wurde während 9 Stunden bei einer Temperatur von 160—165° bromiert.

Am andern Tag war die Nitrobenzollösung vollständig mit Krystallen durchsetzt, die abgesaugt und mit Äther gewaschen wurden. Erhalten 7,0 gr vom Smp. 242°, die ohne weiteres analysenrein waren. Der Rest der Nitrobenzol-mutterlauge wurde durch Eindampfen auf dem Wasserbade gewonnen. Totalausbeute 10,5 gr.

0,1796 gr Subst. gaben 5,35 cm³ N₂ (12°, 738 mm)

0,1621 gr Subst. gaben 0,1428 gr AgBr

C₁₅H₇O₄NBr₂ Ber. N 3,29 Br 37,65%

Gef. „ 3,42 „ 37,48%

Die Zugabe von 1 gr Phosphorpentabromid bei den gleichen Versuchsbedingungen hatte keinerlei Einfluss auf die Bromierung.

Das Nitro-dibrommethyl-anthrachinon stellt ein hellgelbes, krystallines Pulver dar. In Eisessig gelöst, gibt es mit Phenylhydrazin nach kurzem Aufkochen das Phenylhydrazon des 1-Nitro-anthrachinon-2-aldehyds in den bekannten, typischen, violettroten Nadeln.

Phenylhydrazon des 1-Nitro-anthrachinon-2-aldehyd. (Formel XIX.)

2 gr Nitro-dibrommethyl-anthrachinon wurden in ca. 50 cm³ Eisessig heiss gelöst. Die hellgelbe Lösung färbte sich beim Zusatz

¹⁾ Eder, Widmer und Büttler, Helv. 7, 347 (1924).

von 1 cm³ Phenylhydrazin und nach 10 Minuten Sieden dunkelrot. Beim Abkühlen schieden sich violettrote Nadeln des Phenylhydrazons, vermisch mit den farblosen Krystallen des bromwasserstoffsäuren Phenylhydrazins aus. Am andern Morgen abgesaugt, mit Alkohol und dann mit Wasser gewaschen, wurde das Produkt aus Pyridin umkrystallisiert. Schmelzpunkt über 300°.

0,1714 gr Subst. gaben 17,00 cm³ N₂ (13°, 740 mm)

C₂₁H₁₃O₄N₃ Ber. N 11,33 Gef. N 11,35%

„Verseifung“ des 1-Nitro-2-dibrommethyl-anthrachinons mit konz. Schwefelsäure.

5 gr Nitro-dibrommethyl-anthrachinon wurden in 150 cm³ reine, konz. Schwefelsäure eingetragen, und während 12 Stunden im Paraffinbad auf einer Temperatur von 120—130° gehalten. Unter starkem Rühren begann bald eine kräftige Bromwasserstoffentwicklung, und das gelbe Dibromid löste sich allmählich mit orangeroter Farbe.

Nach dem Erkalten wurde vorsichtig mit Eis versetzt, dabei schied sich um jedes Eisstück eine zuerst hellgelbe Fällung aus, die aber nach 4—5 Sekunden in eine violettrote umschlug. Bei Rühren jedoch verschwand dieser rote Niederschlag wieder. Erst als 100 gr Eis zugegeben waren, war der Punkt erreicht, wo die rote Färbung bestehen blieb. — Ein kleiner Versuch zeigte, dass mit konz. Schwefelsäure die hellgelbe Farbe wieder auftritt. — Zum Abfiltrieren wurde die schwefelsaure Lösung auf das dreifache Volum verdünnt, der rote Niederschlag abgesaugt, mehrmals mit Wasser nachgewaschen und auf dem Wasserbade getrocknet.

Nach dreimaligem Umkrystallisieren aus Eisessig bildete das Produkt schöne, violettrote Nadelchen. Mit Phenylhydrazin in Eisessig entstand kein Phenylhydrazon, es lag also kein Aldehyd vor. Hingegen zeigte sich, dass das neue Produkt in verdünntem Alkali schon in der Kälte glatt löslich war, und zwar ebenfalls mit violett-roter Farbe. Beim Ansäuern mit verdünnter Salzsäure schied sich der Körper wieder in roten Flocken ab. — Diese Beobachtung wurde zur Reinigung benutzt, da es sich mittels einer Halogenbestimmung gezeigt hatte, dass der Körper noch Brom enthielt.

2 gr unreines, rotes Produkt wurden in 20 cm³ Wasser, dem 1 gr Soda beigefügt war, in der Kälte gelöst, was ausserordentlich leicht gelang. Nach dem Abfiltrieren wurde mit Essigsäure angesäuert, und dann wurden die roten, ausgeschiedenen und abgesaugten Flocken noch feucht aus Eisessig umkrystallisiert. Das so gereinigte Produkt war vollkommen halogenfrei, was an der Flammenfärbung wie auch an einer Halögenbestimmung gezeigt wurde. Smp. 228—230°.

5,134 mgr Subst. gaben 12,033 mgr CO₂ und 1,682 mgr H₂O

0,1656 gr Subst. gaben 7,50 cm³ N₂ (14°, 740 mm)

C₁₅H₇O₅N Ber. C 64,05 H 2,49 N 4,98%
Gef. „ 63,93 „ 3,66 „ 5,16%

Die Verbindung ist noch weiter zu untersuchen; es handelt sich vielleicht um eine 1-Nitroso-2-carbonsäure.

Essigsäure-anhydrid-Additionsprodukt.

2 gr der genannten Verbindung wurden in 20 cm³ Essigsäure-anhydrid am Rückflusskühler drei Stunden zum Sieden erhitzt. Die anfänglich rote Lösung hellte sich allmählich auf bis zu oranger Farbe. Beim Erkalten schied sich ein krystallinischer gelber Niederschlag ab, welcher zur Analyse zweimal aus einem Gemisch von Eisessig und Essigsäure-anhydrid umkrystallisiert wurde. Einen eigentlichen Schmelzpunkt besitzt der neue Körper nicht; bei etwa 200° verwandelt er sich unter Abgabe saurer Dämpfe (Essigsäure oder Essigsäure-anhydrid) in die roten Krystalle zurück.

In kaltem verdünntem Alkali ist das gelbe Essigsäure-anhydrid-Additionsprodukt mit hellgelber Farbe löslich und durch Säuren wieder ausfällbar. Beim Erwärmen der alkalischen Lösung färbt sich diese allmählich rot bis tief violettrot, worauf durch Salzsäure die roten Flocken der oben genannten Verbindung (Nitroso-carbonsäure?) ausgefällt wurden.

4,516 mgr Subst. gaben 9,841 mgr CO₂ und 1,435 mgr H₂O

| | | |
|--|--------------|---------|
| C ₁₉ H ₁₃ O ₃ N | Ber. C 59,53 | H 3,39% |
| | Gef. „ 59,45 | „ 3,55% |

1-Nitro-anthrachinon-2-aldehyd. (Formel XX.)

2 gr reines Nitro-dibrommethyl-anthrachinon wurden in 30 cm³ Eisessig heiss gelöst. Dazu wurden 2 gr frisch aus Silbernitrat und Natriumacetat dargestelltes Silberacetat zugegeben. Nach einer Stunde Sieden am Rückflusskühler hatten sich aus der anfänglich orange-roten Lösung 1,7 gr Silberbromid ausgeschieden (ber. 1,76 gr). Heiss abfiltriert, krystallisierte aus der Lösung ein gelblicher Körper, der sich, wie die Halogenbestimmung und die Flammenfärbung zeigte, als völlig halogenfrei erwies. Smp. 228—230°.

5,062 mgr Subst. gaben 11,960 mgr CO₂ und 1,084 mgr H₂O

4,102 mgr Subst. gaben 9,661 mgr CO₂ und 1,000 mgr H₂O

0,1820 gr Subst. gaben 8,10 cm² N₂ (14°, 736 mm)

| | | | |
|---|---------------------|--------------|---------|
| C ₁₅ H ₇ O ₅ N | Ber. C 64,05 | H 2,49 | N 4,98% |
| | Gef. „ 64,45; 64,25 | „ 2,39; 2,66 | „ 5,04% |

Der 1-Nitro-anthrachinon-2-aldehyd gab mit Phenylhydrazin, in Eisessig gelöst, sofort in der Kälte schon eine tiefrote Färbung, und über Nacht schieden sich die typischen, roten Nadeln des schon beschriebenen Phenylhydrazons aus.

Diacetat des 1-Nitro-anthrachinon-2-aldehyd. (Formel XXI.)

2 gr Nitro-anthrachinon-aldehyd wurden in 15 cm³ Essigsäure-anhydrid während zwei Stunden am Rückflusskühler zum Sieden erhitzt. Aus der heiss filtrierten, dunkelbraunen Lösung schied sich das entstandene Diacetat in gelben Krystallen ab. Zur Analyse aus Eisessig unter Zusatz von Essigsäure-anhydrid umkrystallisiert. Smp. 205°.

0,1345 gr Subst. gaben 4,60 cm³ N₂ (15°, 735 mm)

| | | |
|--|-------------|--------------|
| C ₁₉ H ₁₃ O ₈ N | Ber. N 3,65 | Gef. N 3,85% |
|--|-------------|--------------|

Basel, Anstalt für Organische Chemie.

Über einige Derivate des Citronellols und ihr optisches Drehungsvermögen

von H. Rupe und R. Rinderknecht.

(21. I. 25.)

Vor kurzem haben wir über die Darstellung des Citronellols aus Citronellal berichtet¹⁾. Unsere Absicht war, ausgehend von diesem optisch aktiven, primären Alkohol mit einem einzigen asymmetrischen Kohlenstoffatom verschiedene Derivate darzustellen zum Zwecke der Untersuchung der Rotationsdispersion. Vor allem lag uns daran, ein optisch aktives Hydrazin zu erhalten. Dies gelang ohne besondere Schwierigkeiten; aber leider besitzen alle diese Körper nur kleine spezifische Drehungen, so dass die Konstanten ihrer Rotationsdispersion schon unsicher werden. (Vergl. die folgende Abhandlung von *Rinderknecht*.)

Citronellyl-bromid.

Eine erste Serie von Versuchen ging darauf hinaus, möglichst reines Citronellyl-bromid durch Bromierung von Citronellol mit Phosphortribromid unter verschiedensten Versuchsbedingungen darzustellen, da — wie sich zeigte — der Siedepunkt des Bromierungsproduktes leicht variiert und vor allem steigt. Die hochsiedenden Teile sind halogenreicher sowie phosphorhaltig. Eine eingehende Beschreibung der einzelnen Versuche wäre eine zwecklose Häufung von Zahlenmaterial; es genügt die Aufzählung der Resultate. In allen Versuchen wurde Phosphortribromid zu Citronellol in Eiskochsalzgemisch getropft und die Mischung bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen oder erwärmt.

Im Kältegemisch findet keine sichtbare Reaktion statt. Bei gewöhnlicher Temperatur beginnt eine langsame Abscheidung von gelbem Phosphortrioxyd, die an heissen Sommertagen zu Erde gehen kann. Erwärmung auf dem Wasserbade ist meist notwendig, aber möglichst einzuschränken. Das reinste Produkt wurde erhalten durch Stehenlassen während 24 Stunden und Erwärmen während 40 Minuten auf dem Wasserbad. Das Bromid kochte bei 104—107°.

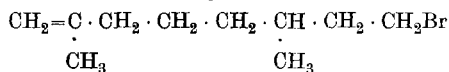
Das Arbeiten unter den genannten Bedingungen bringt schlechte Ausbeuten. Ein grosser Teil des Reaktionsproduktes verschwindet in der Kaliumbicarbonatlösung, die zum Waschen der ätherischen Bromidlösung verwendet wird, und lässt sich daraus mit Mineralsäure als farbloses Öl ausfällen. Dieses Öl ist löslich in Alkalien und in Äther

¹⁾ Helv. 7, 541 (1924).

und fällt in neutraler, wässriger Lösung Cupriion und Bariumion als amorphe Salze aus. Nach mehrfacher Reinigung über das Kupfersalz gibt das Öl, mit reiner, rauchender Salpetersäure eingeengt und oxydiert, die Phosphormolybdatreaktion; ist also stark phosphorhaltig. Es findet Addition von Phosphortribromid unter irgend einer Form und Verseifung zu einem Derivat der phosphorigen Säure oder der Phosphorsäure statt.

Erst die Beobachtung, dass die Addition von Phosphortribromid von der Temperatur sehr wenig abhängig ist, während die normale Bromierung mit steigender Temperatur ihre Geschwindigkeit rasch ändert, brachte den Fingerzeig zur Verbesserung der Ausbeute. Sie steigt auf 70—75%, wenn man 10 gr Citronellol, unter Kühlung mit Eiskochsalzgemisch, mit stark gekühltem Phosphortribromid (7 gr) tropfenweise unter ständigem Schütteln versetzt. Zur Bromierung ist ein Rundkölbchen mit aufgepasstem Calciumchloridrohr am geeignetsten. Nach der Zugabe des Phosphortribromids wird das Kölbchen aus dem Kältegemisch herausgenommen und während 10 Minuten in ein bereits angeheiztes Ölbad von 120° gesteckt. Sofort scheidet sich spontan gelbrotes Phosphortrioxyd ab unter Entwicklung eines weissen Dampfes, der sich bald an den Glaswänden kondensiert. Bromwasserstoffentwicklung ist nicht zu beobachten. Das Arbeiten mit mehr als 10 gr Citronellol empfiehlt sich nicht, da die Reaktion zu heftig wird und zu Nebenreaktionen Veranlassung gibt. Der Kolbeninhalt wird auf Eis gegossen (Parallelportionen können hier vereinigt werden) und das Kondensationsprodukt (P₂O₃) durch sofortige, geduldige Behandlung mit Wasser von den Glaswänden gelöst. Das Reaktionsprodukt wird in Äther aufgenommen, die ätherische Lösung mit Wasser und Kaliumbicarbonatlösung mehrmals gewaschen, getrocknet, der Äther abdestilliert und der Rückstand ungeachtet mehr oder weniger starker Bromwasserstoffentwicklung im Vakuum 3—5mal ohne Fraktionierung destilliert. Erst wenn das ganze Produkt mit wenig Vorlauf und Nachlauf bei 102,5—103° destilliert, wird fraktioniert. Die Abtrennung des Nachlaufes hat so gründlich zu erfolgen, dass das Bromid beim offenen Stehen an der Luft nicht trübe wird und nur angenehm süßlich riecht. Die Trübung zeigt an (ebenso ein unangenehmer phosphorwasserstoff-ähnlicher Geruch), dass die letzten Tropfen eine phosphorhaltige, hygroskopische Substanz enthielten. Diese wiederholten Destillationen im Vakuum sind zur Reinigung des Bromids unbedingt notwendig, aber genügend. Das so in einer Ausbeute von 70—75% erhaltene

Citronellyl-bromid



ist ein schweres, farbloses, leichtflüssiges Öl von citronellol-ähnlichem,

süsslichem Geruch. Es ist leicht löslich in den üblichen organischen Solventien.

$$\text{Sdp.}_{10\text{ mm}} = 102,5 - 103^{\circ} \quad d_4^{20} = 1,0923$$

Rotation:

$$[\alpha]_C^{20} = - 4,193^{\circ}, \quad [\alpha]_D^{20} = - 5,218^{\circ} \quad [\alpha]_{\text{Hg}}^{20} = - 6,207^{\circ} \quad [\alpha]_F^{20} = - 8,533^{\circ}$$

0,1760 gr Subst. gaben 0,1511 gr AgBr

0,1477 gr Subst. gaben 0,1477 gr AgBr

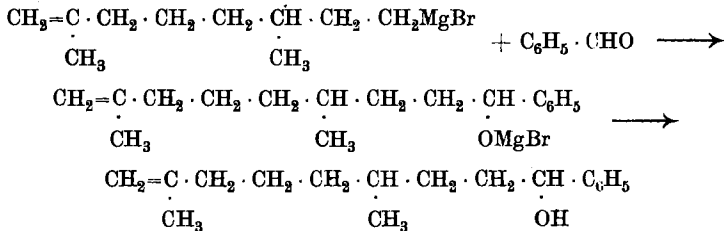
$\text{C}_{10}\text{H}_{19}\text{Br}$ Ber. Br 36,48%

Gef. „ 36,53; 36,47%

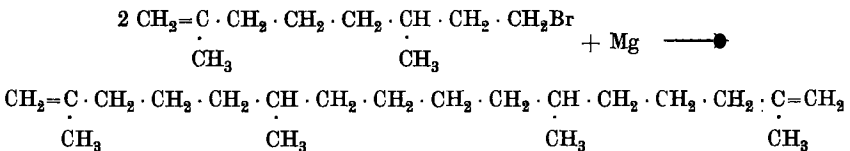
Es reagiert mit Magnesiumspänen in absolut ätherischer Lösung, mit primären Basen unter Bromwasserstoffabspaltung und Bildung einer sekundären Base, mit Natriumbenzylcyanid usw.

Citronellyl-phenyl-carbinol.

10 gr Citronellyl-bromid tropfenweise zu aktivierten Magnesiumspänen in ätherischer Lösung gegeben, lösen unter starker Erwärmung das Magnesium auf. Benzaldehyd zugetropft, zischt heftig auf unter Gelbfärbung der Lösung. Nach der üblichen Aufarbeitung erhält man zu 60% der Theorie ein helles, nahezu farbloses Öl vom Sdp. (10 mm) 186—190°, was mit dem für das entstehende Carbinol erwarteten Siedepunkt übereinstimmt:



Wie die Analyse zeigt, geht unter den obigen Bedingungen eine zweite Reaktion vor sich, unter Bildung eines Di-citronellyls, die sich eventuell vermeiden lässt:



Das Citronellyl-phenyl-carbinol ist ein farbloses, ziemlich zähflüssiges Öl von schwachem Geruch, das in den üblichen Lösungsmitteln ausser Wasser leicht löslich ist.

0,1788 gr Subst. gaben 0,5525 gr CO₂ und 0,1800 gr H₂O

$\text{C}_{17}\text{H}_{26}\text{O}$ (Citronellyl-phenyl-carbinol) Ber. C 82,86 H 10,65%

$\text{C}_{20}\text{H}_{33}$ (Di-citronellyl) Ber. „ 86,24 „ 13,76%

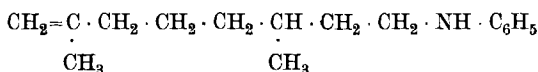
Gef. „ 83,83 „ 11,21%

Zwei weitere Analysen ergaben: C = 83,64; 83,64% H = 11,07; 11,02%

Citronellyl-phenyl-amin.

20 gr Citronellyl-bromid werden in einem Kölbchen mit aufgesetztem Calciumchloridrohr mit 80—100 gr frisch im Vakuum destilliertem Anilin 4—5 Stunden auf dem Wasserbad erhitzt. Unter Dunkelrotfärbung beginnt bald eine reichliche Abscheidung von Anilinbromhydrat in grossen Platten und breiten Spiessen. Der Kolbeninhalt wird in Äther aufgenommen, unter Kühlung mit Eis sodaalkalisch gemacht und die ätherische Lösung mit Sodalösung und Wasser gewaschen. Nach dem gründlichen Trocknen mit geglühter Pottasche wird der Äther abdestilliert und dann im Vakuum das Anilin. Die entstandene Base erhält man zu 16—18 gr (73—78% Ausbeute) als farbloses, dünnflüssiges Öl vom Sdp._{9,5} = 176°, Sdp._{12,5} = 184°. Manchmal zuerst gelblich, wird sie bei wiederholter Destillation im Vakuum oder Hochvakuum einer Quecksilberdampfstrahl-Quarzpumpe sicher farblos. Steigert man die Ölbadtemperatur auf 290°, so destilliert etwas dunkelgelbes Öl, wohl die tertiäre Base.

Das Citronellyl-phenyl-amin



ist ein farbloses, dünnflüssiges, schwach aber angenehm riechendes Öl, das in den üblichen organischen Solventien leicht löslich ist. An Luft und Licht verfärbt es sich, und zwar um so schneller, je weniger rein es ist. Spuren auf Glas werden nach Tagen violett-blau.

Sdp.₁₀ = 178°

Sdp._{0,05-0,01} = 92°_f

d₁²⁰ = 0,9106

Rotation:

[α]_C²⁰ = 1,691

[α]_D²⁰ = 2,021

[α]_{Hg}²⁰ = 2,394

[α]_F²⁰ = 3,646

0,1728 gr Subst. gaben 0,5256 gr CO₂ und 0,1676 gr H₂O0,1957 gr Subst. gaben 0,5956 gr CO₂ und 0,1904 gr H₂O0,4492 gr Subst. gaben 24,0 cm³ N₂ (14°, 742,5 mm)C₁₆H₂₅N Ber. C 83,04 H 10,90 N 6,06%

Gef. „ 82,98; 83,03 „ 10,85; 10,89 „ 6,11%

Chlorhydrat. Leitet man in die absolut ätherische Lösung der Base trockenes Salzsäuregas und verjagt den salzsauren Äther, am besten durch Evakuieren an der Wasserstrahlpumpe, so erhält man einen Rückstand, der sofort oder nach einiger Zeit fest wird. Durch Lösen in viel warmem Benzin (60°) und langsames Auskrystallisieren bei gewöhnlicher Temperatur, nachdem man durch Gefässwechsel vom zuerst ausfallenden Öl befreit hat, erhält man in weissen, federigen Rosetten das Chlorhydrat des Citronellyl-phenyl-amins, das nach dreimaligem Umkrystallisieren bei 78—79° schmilzt. Das Citronellyl-phenyl-amin-chlorhydrat ist eine in feinen, leichten, federigen weissen Blättchen krystallisierende Substanz, die in Wasser und Salzsäure nur bei Zusatz von Essigsäure klar sich löst, dagegen in den üblichen organischen Lösungsmitteln wie Alkohol, Äther, Benzol, Chloroform, Eisessig und anderen, mit Ausnahme von Benzin (das nur in der Wärme merkliches Lösungsvermögen aufweist), sich leicht löst. An Luft und Licht wird es grün und schmierig. Smp. 78—79°. Die Analyse zeigt einen Halogengehalt, der weder für ein noch zwei angelagerte Mol Chlorwasserstoff stimmt,

sondern in der Mitte der beiden von der Theorie geforderten Werte liegt. Die zur Analyse verwendete Substanz wurde viermal umkristallisiert und wochenlang im Vakuum-exsikkator über festem Kaliumhydroxyd aufbewahrt und getrocknet bis zur eingetretenen Gewichtskonstanz.

0,7909 gr Subst. gaben 0,5372 gr AgCl
 0,4668 gr Subst. gaben 0,3150 gr AgCl
 $C_{16}H_{25}N \cdot HCl$ Ber. Cl 13,25%
 $C_{16}H_{25}N \cdot 2HCl$ Ber. „ 23,32%
 Gef. „ 16,80; 16,68 %

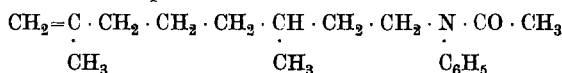
Aus der schwach essigsäuren Lösung des Chlorhydrats fallen Ammoniak, Natriumcarbonat und Natriumhydroxyd die freie Base. Eine wässrige, kaltgesättigte Lösung von Natriumfluorid veranlasst nach 12 Stunden die Ausscheidung feiner, federartiger, weisser Krystalle. Ammoniummolybdat gibt eine weisse, Kaliumferrocyanid eine grüne, amorphe Fällung.

Chloroplatinat. Löst man das reine Chlorhydrat in verdünnter Essigsäure, versetzt mit einem Tropfen konzentrierter Salzsäure und der berechneten Menge 10-proz. Platinchlorwasserstofflösung, so entsteht eine gelbliche Emulsion, aus der sich über Nacht kleine, gelbliche bis grünliche Nadeln abscheiden, die durch Waschen mit Wasser gereinigt werden.

Das Salz bildet schwach grünlich-gelbe Nadeln, die sich an Luft und Feuchtigkeit schwärzen. Die Analyse (langsame Zersetzung [2 $\frac{1}{2}$ Tage] über ganz kleiner Flamme im Porzellantiegel) ergibt:

0,2351 gr Subst. gaben 0,0518 gr Pt
 $C_{32}H_{32}N_2Cl_6Pt$ Ber. Pt 23,30%
 Gef. „ 22,03%

Acetamid. Löst man 5 gr Citronellyl-phenyl-amin in 10 cm³ Eisessig, so erwärmt sich die Lösung und wird heiss bei der Zugabe von 3 gr Essigsäure-anhydrid und etwas Kaliumacetat. Nach dem Aufkochen auf dem Wasserbad wird kalt mit Wasser versetzt, in Äther aufgenommen, die ätherische Lösung mit Wasser und Sodalösung gewaschen, getrocknet, der Äther verjagt und der Rückstand im Vakuum destilliert. Man erhält 5 gr hellgelbes, dünnflüssiges Destillat vom Sdp. ₁₃ = 198°. Der Körper

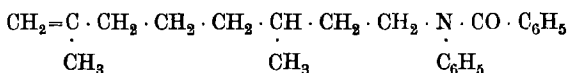


ist ein schwach gelbes, dünnflüssiges Öl von angenehmem, aber schwachem Geruch, das sich in den üblichen organischen Solventien leicht löst.

0,2982 gr Subst. gaben 0,8624 gr CO₂ und 0,2683 gr H₂O
 0,3150 gr Subst. gaben 14,20 cm³ N₂ (13°, 741 mm)
 $C_{18}H_{27}ON$ Ber. C 79,06 H 9,96 N 5,12%
 Gef. „ 78,90 „ 10,08 „ 5,16%

Benzamid. 5 gr Citronellyl-phenyl-amin werden in frisch über festem Kali destilliertem Pyridin gelöst und 5 gr Benzoylchlorid zugesetzt. Unter Rotfärbung und starker Erwärmung beginnt sofort eine reichliche Abscheidung von Pyridinchlorhydrat. Nach dreiviertelstündigem Erwärmen auf dem Wasserbad wird das Ganze in Äther aufgenommen, mit Wasser, verdünnter Salzsäure und Sodalösung

gründlich gewaschen, getrocknet und der Äther abdestilliert. Das zurückbleibende Öl wird auch nach langem Trocknen im Vakuum beim Anreiben mit den verschiedensten Lösungsmitteln, in Eis und Eiskochsalzgemisch nicht fest. Es destilliert im Vakuum bei Sdp.₁₀ = 242—244^o. Das Benzoyl-citronellyl-phenyl-amin



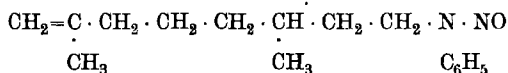
ist ein dickes, hellgelbes, angenehm aber schwach riechendes Öl, das sich in den üblichen organischen Lösungsmitteln leicht löst.

0,2373 gr Subst. gaben 0,7162 gr CO₂ und 0,1864 gr H₂O

0,3016 gr Subst. gaben 11,20 cm³ N₂ (14^o, 743 mm)

| | | | |
|------------------------------------|--------------|--------|---------|
| C ₂₃ H ₂₉ ON | Ber. C 82,33 | H 8,72 | N 4,19% |
| | Gef. „ 82,34 | „ 8,79 | „ 4,24% |

Nitrosamin. Versetzt man die eisgekühlte Lösung des Citronellyl-phenyl-amins in Eisessig mit einer Lösung von Natriumnitrit, so fällt ein rotgelbes Öl aus, das mit Wasser versetzt und in Äther aufgenommen wird. Nachdem die ätherische Lösung mit Wasser und Sodalösung gründlich gewaschen und mit geglühtem Natriumsulfat getrocknet ist, erhält man nach dem Abdestillieren des Äthers ein rotgelbes Öl, das Citronellyl-phenyl-nitrosamin

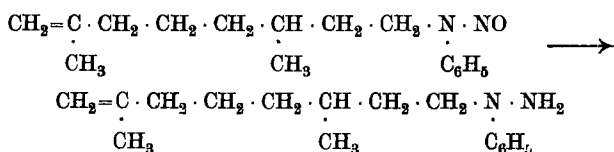


Es ist ein bewegliches Öl von charakteristischem aromatischem Geruch; das in den üblichen organischen Solventien ausser Alkohol und Essigsäure sich leicht löst. Im Vakuum von 10 mm ist es nicht destillierbar, sondern verharzt unter Entwicklung von Zersetzungsgasen. Beim Versetzen mit Phenolschwefelsäure entsteht eine blaugüne Färbung; statt der *Liebermann'schen* Blaufärbung nach dem Versetzen mit Alkali erhält man nur eine Gelbfärbung. Überschichtet man aber die gekühlte Mischung des Nitrosamins und konzentrierte Schwefelsäure mit frisch dargestellter Ferrosulfatlösung, so entsteht der charakteristische braunschwarze Ring der Verbindung von NO und Ferrosulfat.

Citronellyl-phenyl-hydrazin (as.).

20 gr Citronellyl-phenyl-amin werden in 80 cm³ Eisessig gelöst und unter Eiskühlung und Schütteln langsam mit einer wässrigen Lösung von 15 gr Natriumnitrit versetzt. Die farblose Lösung wird sofort rot und die gebildete sapetrige Säure anfangs sofort umgesetzt, so dass erst nach einiger Zeit Gasentwicklung wahrzunehmen ist. Das sich ausscheidende rotgelbe Öl wird mit Wasser vollends ausgefällt, in Äther aufgenommen und die ätherische Lösung mit Sodalösung und Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen destilliert man den Äther ab, versetzt den Rückstand mit 80 cm³ 50-proz. Eisessigsäure und stellt

durch Zusatz von 250 cm³ Alkohol eine einheitliche Lösung dar. Diese wird unter Kühlung mit Eis portionenweise mit 15 gr. in Alkohol aufgeschlemmten Zinkstaub versetzt und nach kontinuierlichem Schütteln über Nacht stehen gelassen. Dann verjagt man mit Wasserdampf den grössten Teil des Alkohols und der Essigsäure, macht ammoniakalisch, so dass ausfallendes Zinkhydroxyd in Lösung geht, nimmt das Reduktionsprodukt in Äther auf, wäscht die ätherische Lösung mit Wasser, trocknet mit geglühter Pottasche und verjagt den Äther. Die Vakuumdestillation liefert ein hellgelbes Destillat (19 gr) vom Sdp. ₁₀ = 176—192°. Da, wie die Analysen zeigen, neben der gewollten Reaktion:



die Reduktion zu 25—30% weitergeht bis zur Bildung des Anilinderivates (Citronellyl-phenyl-amin, s. oben), ist eine Trennung der beiden Basen notwendig. Sie gelingt über das Citronellyl-phenylhydrazin-citrat.

15 gr krystallisierte Citronensäure werden in 30 cm³ absolutem Alkohol warm gelöst und 19 gr des Reduktionsproduktes in der Kälte dazugegeben und nach guter Mischung durch Schütteln 24 Stunden stehen gelassen. In weissen, feinen Nadelchen, die sich knollig zusammenballen, erhält man 32—36 gr des Citrats, das nach dreimaligem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 129,5° schmilzt. Aus dem Citronellyl-phenyl-amin ist es unter gleichen Umständen nicht gelungen, ein krystallines Citrat zu erhalten.

Das Citrat des Citronellyl-phenylhydrazins ist eine weisse, knollige, krystalline Substanz, die in Alkohol ziemlich schwer, noch schwerer in Äther löslich ist. In Wasser löst es sich nur in der Wärme unter teilweiser Hydrolyse und Abscheidung von Öltröpfchen. Seine Reinigung ist durch Schwerlöslichkeit in Alkohol und Äther leicht gemacht. Smp. 129,5.

| | | |
|---|---|--------------------------------|
| 0,1968 gr Subst. | gaben 0,4338 gr CO ₂ | und 0,1388 gr H ₂ O |
| 0,2404 gr Subst. | gaben 0,5310 gr CO ₂ | und 0,1653 gr H ₂ O |
| 0,1691 gr Subst. | gaben 9,60 cm ³ N ₂ (14°, 739 mm) | |
| C ₂₂ H ₃₁ O ₇ N ₂ | Ber. C 60,24 | H 7,82 N 6,39% |
| | Gef. „ 60,14, 60,36; | „ 7,86; 7,71 .. 6,45% |

Im Vakuumexsikkator über Calciumchlorid aufbewahrt, zeigt die Substanz nach kurzer Zeit Gewichtskonstanz; sie enthält kein Krystallwasser. Die Zersetzung des Citrats mit Kaliumbicarbonatlösung geht unter Kohlendioxidentwicklung leicht vor sich. Das Hydrazin wird in Äther aufgenommen, die ätherische Lösung mit Wasser gewaschen, mit geglühter Pottasche getrocknet und der Äther abdestilliert. Im Vakuum destilliert, erhält man bei Sdp.₁₀ = 186° ein dünnflüssiges, farbloses Destillat.

Das Citronellyl-phenylhydrazin (as.) ist ein farbloses; dünnflüssiges, fast geruchloses Öl, das in den üblichen Lösungsmitteln ausser Alkohol leicht löslich ist. An Luft und Licht wird es gelb, rot und schliesslich dunkelbraunrot. Je reiner es ist, desto langsamer tritt diese Verfärbung ein.

Sdp.₁₀ = 186°

Sdp._{0,05 · 0,01} = 110°

d₂₀⁴ = 0,9352

Rotation:

$[\alpha]_C^{20} = 2,844$

$[\alpha]_D^{20} = 3,507$

$[\alpha]_{Hg}^{20} = 4,170$

$[\alpha]_F^{20} = 5,977$

0,2972 gr Subst. gaben 0,8505 gr CO₂ und 0,2840 gr H₂O0,1847 gr Subst. gaben 0,5271 gr CO₂ und 0,1770 gr H₂O0,2194 gr Subst. gaben 21,8 cm³ N₂ (13°, 745 mm)C₁₆H₂₆N₂ Ber. C 77,99

H 10,85

N 11,37%

Gef. „ 78,07; 77,85

„ 10,70; 10,72

„ 11,45%

Reduktionswirkung. Das Citronellyl-phenyl-hydrazin zeichnet sich aus durch eine starke Reduktionskraft und die Verfärbung an der Luft ist zweifellos der Oxydation durch Luftsauerstoff zuzuschreiben. Ein paar Tropfen des Hydrazins, auch schon Spuren, fällen aus ammoniakalischem Silbernitrat nach kurzer Zeit schwarzes metallisches Silber, das sich gern als Silberspiegel niederschlägt. In verdünnt essigsaurer Lösung fällt das Hydrazin aus Mercurichloridlösung unter Rotfärbung weisses Mercurchlorid. Verdünnte Ferrichloridlösung, die mit einer Spur Kaliumrhodanid rotgefärbt ist, wird unter Entfärbung sofort zu Ferrochlorid reduziert. Aus einer Mischung von Kaliumferriocyanid und Ferrichlorid fällt es unter Stickstoffentwicklung und Blaufärbung Berlinerblau. Ammoniummolybdatlösung färbt sich nach kurzer Zeit blaugrün. *Fehling'sche* Lösung wird nach Zusatz von etwas Alkohol bei Wasserbadtemperatur sofort unter Abscheidung von rotem Cuprooxyd reduziert. Die übliche Art der Stickstoffbestimmung: Mischung mit Kupferoxyd, Verdrängen der Luft mit Kohlendioxyd, aus Magnesit im Verbrennungsrohr entwickelt, Verbrennung über Kupferoxyd und Auffangen des Stickstoffes im Azotometer misslang anfänglich. Bei der nicht zu vermeidenden Erwärmung des Rohres zwecks Kohlendioxydentwicklung reagiert das Hydrazin mit Kupferoxyd unter Entwicklung von Stickstoff, bevor die Luft verdrängt ist. Erst die Verdrängung durch ausserhalb der Verbrennungsröhre entwickeltes Kohlendioxyd ermöglichte diese Art der Bestimmung.

Salze. Die Darstellung des Tartrats in alkoholischer Lösung scheidet an der Löslichkeit des Tartrats in Alkohol. Es lässt sich wohl mit absolutem Äther in feinen, weissen Krystallen ausfällen, aber es zerfliesst auf dem Filter sofort zu einem gelben, schmierigen Öl.

Leitet man in die ätherische Lösung des Hydrazins trocknen Chlorwasserstoff und destilliert den salzsauren Äther ab, so ist der Rückstand, ein rotes, dickes Öl, nicht zum Festwerden zu bringen.

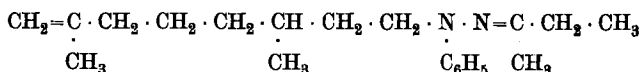
Löst man das Hydrazin in verdünnter Essigsäure, so gibt Kaliumferriocyanid eine Fällung von grünlichblauer Farbe, die aus heissem Alkohol als feines, körniges blaues Pulver langsam ausfällt.

Hydrazone. Mit Aldehyden und Ketonen spaltet das Hydrazin oft spontan und unter Erwärmung Wasser ab. Doch ist es nicht gelungen, ein Hydrazon fest zu erhalten, sei es, dass isomere Mischung krystallisationsbehindernd wirkte, oder dass die geringe Krystallisationsfähigkeit der ganzen Citronellylgruppe mit ihrer langen aliphatischen Kette dafür allein verantwortlich zu machen ist.

Aceton, Benzaldehyd, Methyl-äthyl-keton mit dem Hydrazin in äquivalenten Mengen gemischt, scheiden sofort Wasser ab. Ebenfalls nach kurzem Aufwärmen tun das auch Chloral, Piperonal, m-Nitrobenzaldehyd, Acetophenon, Benzophenon. Weder Kühlen noch An-

reiben mit den verschiedensten Lösungsmitteln führte zu festen Körpern. Das Arbeiten in Alkohol und in Eisessig brachte kein besseres Resultat.

Aus equivalenten Mengen Hydrazin und Methyl-äthyl-keton wurde nach der Wasserabspaltung und dem Erwärmen auf dem Wasserbad ein schwach gelbes Destillat vom Sdp.₁₀ = 187° erhalten, das Citronellyl-phenyl-hydrazon des Methyl-äthyl-ketons

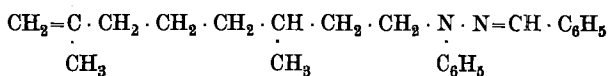


Es ist ein hellgelbes, dünnflüssiges Öl, leicht löslich in den üblichen organischen Solventien mit Ausnahme von Alkohol, das sich an der Luft sehr schnell rotbraun und dunkel färbt.

0,1681 gr Subst. gaben 0,4941 gr CO₂ und 0,1635 gr H₂O
 0,1902 gr Subst. gaben 15,40 cm³ N₂ (13°, 738 mm)
 C₂₀H₃₂N₂ Ber. C 79,93 H 10,75 N 9,32%
 Gef. „ 80,19 „ 10,88 „ 9,24%

Die Analysenzahlen sprechen für eine nahezu quantitative Umsetzung des Hydrazins.

Das Citronellyl-phenyl-hydrazon des Benzaldehyds



ist ein hellgelbes, dickes, fast geruchloses, in Äther und Benzol leicht lösliches Öl vom Sdp.₁₀ = 250°.

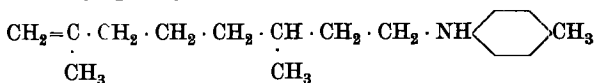
0,1501 gr Subst. gaben 0,4539 gr CO₂ und 0,1224 gr H₂O
 0,2219 gr Subst. gaben 0,6697 gr CO₂ und 0,1811 gr H₂O
 0,1742 gr Subst. gaben 13,00 cm³ N₂ (13°, 736 mm)
 C₂₃H₃₀N₂ Ber. C 82,58 H 9,04 N 8,38%
 Gef. „ 82,50; 82,63 „ 9,12; 9,16 „ 8,50%

Bei der Vakuumdestillation hinterbleibt eine geringe Menge eines weissen, kristallinen Körpers, der, in Äther schwer löslich, leicht isoliert und gereinigt werden kann. Er zeigt den Schmelzpunkt 161—162°. Da bei der Destillation trotz der hohen Temperatur keinerlei Zersetzung beobachtet werden konnte, so liegt vielleicht ein Isomeres vor. Die Substanzmenge reichte leider nicht zur Analyse.

Citronellyl-p-tolyl-hydrazin.

Die Darstellung des Citronellyl-p-tolyl-hydrazins wurde lediglich unternommen, um zu festen, kristallisierenden Hydrazonen zu gelangen. Die Arbeitsweise, die Versuchsbedingungen und die Ausbeuten sind die gleichen wie beim Phenyl-hydrazin.

Das Citronellyl-p-tolyl-amin



entspricht in seinen äusseren Eigenschaften genau dem Citronellyl-phenyl-amin. Sdp.₁₀ = 186°.

0,1725 gr Subst. gaben 0,5256 gr CO₂ und 0,1714 gr H₂O
 0,1538 gr Subst. gaben 0,4696 gr CO₂ und 0,1537 gr H₂O
 0,2415 gr Subst. gaben 12,1 cm³ N₂ (14°, 747 mm)
 C₁₇H₂₇N Ber. C 83,19 H 11,11 N 5,71%
 Gef. „ 83,12; 83,33 „ 11,12; 11,19 „ 5,76%

Das Citronellyl-p-tolyl-hydrazin (as.) zeigt den Sdp.₁₀ = 193,5° und verhält sich genau so wie das einfache Citronellyl-phenyl-hydrazin.

0,1507 gr Subst. gaben 0,4329 gr CO₂ und 0,1478 gr H₂O
 0,2141 gr Subst. gaben 20,40 cm³ N₂ (14°, 743 mm)
 C₁₇H₂₅N₂ Ber. C 78,39 H 10,83 N 10,76%
 Gef. „ 78,38 „ 10,97 „ 10,89%

Das Hydrazin reagiert mit Aldehyden und Ketonen unter Wasserabspaltung. Dieselben Versuche wie beim Citronellyl-phenyl-hydrazin führen zu analogen Resultaten. Nur das Hydrazon des Benzaldehyds ist nicht mehr unzersetzt destillierbar.

Das Citrat krystallisiert in gröberen Nadeln als das Phenylderivat. Sie vereinigen sich oft zu Blättchen. Smp. 134,5°.

0,2137 gr Subst. gaben 0,4769 gr CO₂ und 0,1533 gr H₂O
 0,2908 gr Subst. gaben 15,90 cm³ N₂ (13°, 737 mm)
 C₂₃H₃₆O₇N₂ Ber. C 61,02 H 8,02 N 6,19%
 Gef. „ 60,88 „ 7,94 „ 6,23%

| | d_4^{20} | α_C | α_D | α_{Hg} | α_F | $[\alpha]_C$ | $[\alpha]_D$ |
|-----------------------------|-----------------|--------------|---------------|----------------------------|-------------|------------------|--------------|
| Citronellyl-bromid . . . | 1,0923 | - 2,29 | - 2,85 | - 3,39 | - 4,66 | - 4,19 | - 5,21 |
| Citronellyl-phenyl-amin . | 0,91062 | - 0,77 | - 0,92 | - 1,09 | - 1,66 | - 1,69 | - 2,02 |
| Citronellyl-phenyl-hydrazin | 0,9352 | - 1,33 | - 1,64 | - 1,95 | - 2,79 | - 2,84 | - 3,50 |
| | $[\alpha]_{Hg}$ | $[\alpha]_F$ | $\frac{F}{C}$ | λ_0^2 0,0 . . . | λ_0 | λ_α | P. R. D. |
| Citronellyl-bromid . . . | - 6,20 | - 8,53 | 2,03 | 47000 | 261,77 | 654,5 | 141,9 |
| Citronellyl-phenyl-amin . | - 2,39 | - 3,64 | 2,15 | 62644 | 250,29 | 619,4 | 155,0 |
| Citronellyl-phenyl-hydrazin | - 4,17 | - 5,97 | 2,10 | 56355 | 237,39 | 635,2 | 150,8 |

Basel, Anstalt für Organische Chemie.

Die Wirkung der Ablesungsfehler auf die Konstanten der Rotationsdispersion¹⁾

von **Robert Rinderknecht**.

(21. I. 25.)

Die Konstanten $\frac{[\alpha]_F}{[\alpha]_C}$, λ_a , λ_0^2 basieren auf den Ablesungen der Rotationen für die *C*-, *D*-, *E*- und *F*-Linien am Polarimeter. Im hiesigen Institut kommt ein Apparat von *Schmidt* und *Haensch* zur Verwendung und in den meisten Fällen wird, wenn keine Lösung vorliegt, mit einem 5 cm-Rohr gearbeitet. Der übliche Ablesungsfehler wird zu $\pm 0,02$ angenommen, für die spez. Drehung also $\pm 0,04$, wenn das spez. Gewicht nicht allzu weit von 1 differiert. Für die *F*-Linie variiert in einzelnen Fällen der Ablesungsfehler ziemlich stark. Dies ist bei dieser allgemeinen Betrachtung ausser acht gelassen.

a) Der Quotient aus $[\alpha]_F^{20}$ und $[\alpha]_C^{20}$.

Der Einfluss des Ablesungsfehlers ist hier ohne weiteres eine Funktion von $[\alpha]_F^{20}$ und $[\alpha]_C^{20}$. Er ist maximal, wenn die Abweichungen in Rot und Blau entgegengesetzte sind, was leicht der Fall sein kann. Rechnet man mit einem Verhältnis von $[\alpha]_F^{20} : [\alpha]_C^{20} = 2$, wie das annähernd immer der Fall ist, so erhält man für Drehungen von der Grössenordnung $[\alpha]_F^{20} : [\alpha]_C^{20} =$

| | | | | |
|-----------------|--------------|-------------------------------|-----------------------------------|--------|
| $\frac{2}{1}$ | statt 2 nach | $\frac{2 - 0,04}{1 - 0,04}$ | 2,1250 } 1,8846 } | 0,2404 |
| $\frac{4}{2}$ | | | entsprechend 2,0612 } 1,9412 } | 0,1200 |
| $\frac{6}{3}$ | | | " 2,0405 } 1,9651 } | 0,0754 |
| $\frac{8}{4}$ | | | " 2,0303 } 1,9703 } | 0,0600 |
| $\frac{10}{5}$ | | | " 2,0242 } 1,9762 } | 0,0480 |
| $\frac{20}{10}$ | statt 2 nach | $\frac{20 - 0,04}{10 - 0,04}$ | 2,0125 } 1,9880 } | 0,0245 |

¹⁾ Diese sehr verdienstvolle Untersuchung ist von Herrn *Rinderknecht* ausgeführt worden, damit einmal genau festgestellt wird, bis zu welchem Grade die polarimetrischen Ablesungen und die spezifischen Drehungen zur Berechnung der Konstanten der Rotationsdispersion noch brauchbar sind. Unsere Arbeiten über Citronellolderivate gaben dazu den Anstoss. *H. Rupe.*

Bis zur spez. Drehung von $[\alpha]_F^{20} : [\alpha]_C^{20} = 6 : 3$ ist die erste Dezimale des Quotienten unsicher durch den Einfluss des Versuchsfehlers und macht nur vage und unsichere Schlussfolgerungen möglich.

b) Die charakteristische Wellenlänge λ_α .

Sie wird berechnet nach¹⁾:

$$\nu_\alpha^2 = 3,3507 - 0,5579 \cdot \frac{-[\alpha]_F + [\alpha]_C + [\alpha]_E}{[\alpha]_D - [\alpha]_C}$$

und mit dem Ablesungsfehler:

$$\nu_\alpha^2 = 3,3507 - 0,5579 \cdot \frac{-[\alpha]_F \pm 0,04 + [\alpha]_C \pm 0,04 + [\alpha]_E \pm 0,04}{[\alpha]_D \pm 0,04 \pm [\alpha]_C \pm 0,04}$$

x) Ungünstigster Fall. Der Einfluss des Ablesungsfehlers wird maximal, wenn die Abweichungen für C und F einerseits und D und Hg andererseits entgegengesetzt sind. Der Fall ist nicht allzu wahrscheinlich, aber möglich:

$$\nu_\alpha^2 = 3,3507 - 0,5579 \cdot \frac{[\alpha]_C - 0,04 + [\alpha]_E + 0,04 - [\alpha]_F + 0,04}{[\alpha]_D + 0,04 - [\alpha]_C + 0,04}$$

oder wenn

$$= 3,3507 - 0,5579 \cdot \frac{[\alpha]_C + [\alpha]_E - [\alpha]_F}{[\alpha]_D - [\alpha]_C} = d - c \cdot \frac{a}{b}$$

gesetzt werden, so wird:

$$\text{I} \quad \nu_\alpha^2 = d - c \frac{a - 0,04}{b + 0,08} \quad \text{und} \quad \text{II} \quad \nu_\alpha^2 = d - c \frac{a + 0,04}{b - 0,08}$$

y) Günstiger Fall. Die Abweichungen liegen für alle vier Ablesungen in einer Richtung. Dann wird

$$\text{III und IV} \quad \nu_\alpha^2 = d - c \frac{a \pm 0,04}{b}$$

Auf Tabelle 1 sind nun für fünf Beispiele die λ_α unter Beeinflussung nach den Formeln I, II, III und IV ausgerechnet. Die Differenz II—I gibt den Einfluss des Ablesungsfehlers für den ungünstigsten Fall als Bereich von $\mu\mu$ an, während IV—III dies für den günstigen Fall tut.

Man sieht, dass der Einfluss sehr stark von der Grösse der spez. Drehung abhängt und der Einfluss der Kurvenform der Rotationsdispersion gering ist. Unanfechtbar nach x) wird λ_α erst über Rotationen von $[\alpha]_C = 5^\circ$, nach y) erst über $[\alpha]_C = 3,2^\circ$. Für beide Grössen ist dann immer die erste Stelle vor dem Komma ganz unsicher, und

¹⁾ A. Hagenbach, Z. physikal. Ch. **89**, 582 (1915). — H. Rupe, A. **409**, 336 (1915).

erst die zweite sicher bezeichnenbar. Für die ersten beiden Körper mit den spez. Drehungen von ca. 1 sieht man gleich, dass a und b derart in die Grössenordnung von 0,04 und 0,08 fallen, dass ihre charakteristischen Wellenlängen absolut unsicher sind.

c) Der Scheitelabstand λ_0^2 .

Der Scheitelabstand der *Akermann'schen* Hyperbel vom Koordinatenanfangspunkt wird berechnet nach¹⁾:

$$\lambda_0^2 = \frac{\lambda_E^2 [\alpha]_E + \lambda_F^2 [\alpha]_F - \lambda_C^2 [\alpha]_C - \lambda_D^2 [\alpha]_D}{[\alpha]_E + [\alpha]_F - [\alpha]_C - [\alpha]_D}$$

Setzt man diesen Ausdruck gleich $\lambda_0^2 = \frac{a}{b}$

führt den Versuchsfehler $\pm 0,04$ ein und multipliziert aus, so erhält man

$$\lambda_0^2 = \frac{a \pm 0,04 (\lambda_E^2 + \lambda_F^2 - \lambda_C^2 - \lambda_D^2)}{b \pm 2 \cdot 0,04 \pm 2 \cdot 0,16}$$

x) Ungünstigster Fall. Die Abweichung für C und D einerseits und Hg (E) und F andererseits sind entgegengesetzte. Dann wird

$$\text{I} \quad \lambda_0^2 = \frac{a + 0,04 (\lambda_E^2 + \lambda_F^2 + \lambda_C^2 + \lambda_D^2)}{b + 0,16} = \frac{a + 52\,510}{b + 0,16}$$

$$\text{II} \quad \lambda_0^2 = \frac{a - 0,04 (\lambda_E^2 + \lambda_F^2 + \lambda_C^2 + \lambda_D^2)}{b - 0,16} = \frac{a - 52\,510}{b - 0,16}$$

y) Günstiger Fall. Die Abweichungen liegen im selben Sinne. Dann wird

$$\text{III und IV} \quad \lambda_0^2 = \frac{a \pm 0,04 (\lambda_E^2 + \lambda_F^2 - \lambda_C^2 - \lambda_D^2)}{b} = \frac{a \pm 9\,730,8}{b}$$

Der Vergleich von wirklichen a und b mit $\pm 52\,510$; $\pm 9\,730,8$ und $\pm 0,16$ gibt ein Mass des Einflusses auf das λ_0^2 . Siehe Tabelle 2.

Es zeigt die Tabelle 2, dass a relativ unabhängig ist von der absoluten Grösse der Drehung und stark abhängig von der Kurve der Rotationsdispersion. a liegt meist in der Grössenordnung von 52 510 und der Einfluss des Ablesungsfehlers (nach x) ist ein sehr grosser. Aber auch die Einwirkung (nach y) ist immer noch merklich. Hingegen bleibt der Nenner b ziemlich unberührt.

¹⁾ *H. Rupe. A. 420, 1 (1920).*

Zum Schluss noch die Auswertung für λ_0^2 an Hand von drei Beispielen, deren a sehr differiert:

| | | | | |
|---|---------------|----------------|---------------|--------------------------|
| Dihydro-citronellol (a : b = 89 600 : 3,5953) | | | | $\lambda_0^2 = 0,024921$ |
| I = 0,025961 | II = 0,022022 | III = 0,037843 | IV = 0,010797 | |
| Citronellol (a : b = 137 840 : 3,8155) | | | | $\lambda_0^2 = 0,036017$ |
| I = 0,038678 | II = 0,033576 | III = 0,047881 | IV = 0,023343 | |
| Phenyl(10)-dimethyl(2,6)-decadien(1,8) | | | | $\lambda_0^2 = 0,034687$ |
| I = 0,036476 | II = 0,03290 | III = 0,043074 | IV = 0,025794 | |

Für Ablesungsfehler im selben Sinne (y) ist das λ_0^2 für alle Beispiele in der dritten Dezimale unsicher. Für Ablesungsfehler nach x) ist die zweite Dezimale unsicher. Die Ursachen dieser unangenehmen Erscheinung liegen in der Formel selbst, wo die spez. Drehungen samt ihren Ablesungsfehlern mit grossen Zahlen, den Quadraten der Wellenlängen, multipliziert werden. Das Phenyl-dimethyl-decatrien und das Phenyl-dimethyl-decadienin, wo a und b sehr hohe Werte erreichen, weil die Rotation um ca. 100 liegt, machen eine Ausnahme. Deren λ_0^2 liegt über der Einwirkung des Ablesungsfehlers. Grosse Drehungen und grosse Differenzen von $[\alpha]_C$, $[\alpha]_D$, $[\alpha]_E$, $[\alpha]_F$ machen das a gross und damit λ_0^2 sicher. Rotationen von ca. 10^0 verfallen aber meist der Einwirkung des Ablesungsfehlers und ihr λ_0^2 wird unsicher, wenn nicht die Zahlen a und b bedeutend über 52 510 und 9 730,8 hinauskommen.

d) Zusammenfassung.

1. Der Quotient $[\alpha]_F : [\alpha]_C$ ist in seiner ersten Dezimale für Rotationen unter $3-6^0$ ($C-F$) durch den Ablesungsfehler $\pm 0,02$ für ein 0,5 dm-Rohr unsicher.

2. Die charakteristische Wellenlänge λ_a ist für Rotationen von weniger als $5-10^0$ ($C-F$) in der Citronellalgruppe unsicher, für Rotationen von weniger als $3-6^0$ ($C-F$) ganz unsicher. Die Sicherheit wird allgemein bestimmt durch das Verhältnis der Zahlen a und b zu 0,04 und 0,08.

$$a = [\alpha]_C + [\alpha]_E - [\alpha]_F \quad \text{und} \quad b = [\alpha]_D - [\alpha]_C$$

3. Der Scheitelabstand λ_0^2 wird in der Citronellalgruppe für Rotationen von ca. 10^0 durch den angenommenen Ablesungsfehler sehr stark beeinflusst und unsicher gemacht. In maximalem Falle ist die zweite Dezimale nach dem Komma, im minimalsten Falle die dritte Dezimale unsicher. Allgemein wird die Sicherheit bestimmt durch das Verhältnis von a zu 52 510 und 9 730,8 und b zu 0,16.

$$a = \lambda_E^2 [\alpha]_E + \lambda_F^2 [\alpha]_F - \lambda_C^2 [\alpha]_C + \lambda_D^2 [\alpha]_D \quad b = [\alpha]_E + [\alpha]_F - [\alpha]_C - [\alpha]_D$$

Tabelle 1.

| | Rot. C—F | a : b | λ_α normal berechnet | I | II | II—I | III | IV | IV—III |
|---|-------------|---------------------------|--------------------------------------|--------|----------|-------|-------|--------|--------|
| Phenyl(10)-dimethyl(2,6)-decen(1) (a. Decadienin) | 1,1—2,2 | $\frac{0,2248}{0,0447}$ | 1354,0 | 574,04 | imaginär | — | 978,5 | 4678,0 | 3699,5 |
| Phenyl(10)-dimethyl(2,6)-decen(1)-ol(8) | 0,76—1,84 | $\frac{0,04264}{0,14858}$ | 559,84 | 538,95 | 611,1 | 72,15 | 547,1 | 573,1 | 26,0 |
| Citronellyl-phenyl-amin | 1,69—3,64 | $\frac{0,4394}{0,32985}$ | 619,4 | 595,6 | 662,8 | 67,2 | 611,5 | 627,6 | 16,1 |
| Phenyl(10)-dimethyl(2,6)-decer(1) (aus Decadien) | 3,18—6,32 | $\frac{1,34181}{0,585}$ | 701,18 | 665,4 | 740,5 | 75,1 | 688,6 | 701,6 | 13,0 |
| Phenyl(10)-dimethyl(2,6)-decaedien(1,8) | 4,54—8,90 | $\frac{2,48}{1,22}$ | 671,60 | 658,9 | 687,26 | 28,36 | 668,9 | 674,4 | 5,5 |
| Phenyl(10)-dimethyl(2,6)-decen(1)-in(9)-ol(8) | 4,69—10,16 | $\frac{2,1992}{1,655}$ | 619,03 | 613,55 | 625,3 | 11,75 | 617,5 | 620,7 | 3,2 |

$$\lambda_\alpha = \frac{1}{v} \quad v^2 = 3,3507 - 0,5579 \frac{[a]_C + [a]_B - [a]_F}{[a]_D - [a]_C} = d - c \frac{a}{b}$$

$$\text{I} \quad v^2 = d - c \frac{a - 0,04}{b + 0,08} \quad \text{II} \quad v^2 = d - c \frac{a + 0,04}{b - 0,08}$$

$$\text{III} \quad v^2 = d - c \frac{a - 0,04}{b} \quad \text{IV} \quad v^2 = d - c \frac{a + 0,04}{b}$$

Tabelle 2.

| Rot. C—F | | a | b |
|--|---|---------|---------|
| 1,1—2,2 | Phenyl(10)-dimethyl(2,6)-decen(1) aus Decadienin | 67856 | 1,3718 |
| 0,7—1,8 | Phenyl(10)-dimethyl(2,6)-decen(1)-ol(8) | 126150 | 1,29624 |
| 1,6—3,6 | Citronellyl-phenyl-amin | 145830 | 2,32799 |
| 2,8—5,9 | Citronellyl-phenyl-hydrazin | 213930 | 3,7905 |
| 3,1—5,9 | Dihydro-citronellol | 89600 | 3,5953 |
| 3,1—6,1 | Citronellol | 137840 | 3,8155 |
| 3,1—6,3 | Phenyl(10)-dimethyl(2,6)-decen(1) (aus Decadien) | 156400 | 3,86604 |
| 4,1—8,5 | Citronellyl-bromid | 250440 | 5,32829 |
| 4,6—10,1 | Phenyl(10)-dimethyl(2,6)-decen(1)-in(9)-ol(8) . . | 463400 | 6,7876 |
| 40,1—72,1 | Phenyl(10)-dimethyl(2,6)-decatrien(1,7,9) . . . | 709500 | 43,831 |
| 63,9—143,2 | Phenyl(10)-dimethyl(2,6)-decadien(1,7)-in(9) . . | 7834500 | 98,2257 |
| <i>a</i> zu vergleichen mit $\pm 52\,510$ und $\pm 9\,730,8$; <i>b</i> mit $\pm 0,16$. | | | |

Basel, Anstalt für Organische Chemie.

Versuche zur Darstellung optisch aktiver, primärer Alkohole

von **Fritz Becherer**.

(14. II. 25.)

Die nachfolgend mitgeteilten Versuche wurden von mir auf Anregung von Herrn Professor *H. Rupe* ausgeführt, sie bilden einen Beitrag zu den vielen in den letzten Jahren in unserem Laboratorium unternommenen Arbeiten, welche die Absicht verfolgten, die Synthese eines leicht zugänglichen, genügend stark optisch aktiven Alkohols zu finden. Das bequem zu gewinnende Citronellol besitzt leider eine für unsere Zwecke zu schwache spezifische Drehung; durch die Darstellung der Citronellyl-phenylessigsäure und die Reduktion ihres Esters, worüber im ersten Teile berichtet wird, hofften wir zu einem — durch den Einfluss der Phenylgruppe — stärker drehenden Alkohol zu gelangen. Zwar verlief die Darstellung jener Säure ohne bemerkenswerte Schwierigkeiten, die Versuche aber, den Alkohol durch Reduktion des Esters nach *Bouveault* und *Blanc* zu gewinnen, zeitigten ein sehr unerfreuliches Resultat: eine Reduktion fand wahrscheinlich statt, aber ihr Endprodukt bestand in jedem Falle nur aus Harzen. Deshalb versuchte ich im zweiten Teile der Arbeit, ausgehend von optisch aktiven cyclischen Ketonen, dem Methyl-cyclohexanon aus *Pulegon* und Tetrahydro-carvon durch Anlagerung von Bromessigsäure- oder Propionsäure-ester, Abspaltung von Wasser

aus den zunächst entstandenen Oxyestern und Reduktion der ungesättigten Ester nach *Bouveault* und *Blanc* zu Alkoholen zu gelangen. Dies gelang in einigen Fällen, doch waren dann die Ausbeuten so mangelhaft, dass weitere Versuche unterlassen wurden.

I. Teil.

1. Nitril der Citronellyl-phenyllessigsäure (I).

Die Synthese dieses Nitrils aus Natrium-benzylcyanid und Citronellylbromid¹⁾ wurde zunächst in Benzollösung durchgeführt. Die Ausbeute wurde aber sehr beeinträchtigt durch die Bildung grosser Mengen harziger Kondensationsprodukte; sie konnte aber bis 92% der Theorie gesteigert werden, wenn in ätherischer Lösung gearbeitet wurde.

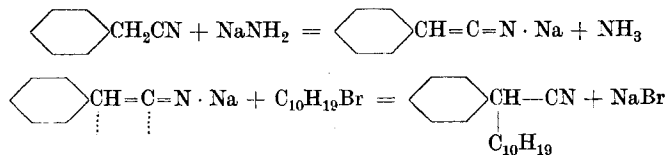
Zu einer Aufschlemmung von 28 gr möglichst fein pulverisiertem Natriumamid in 300 gr absolutem Äther werden unter Rühren 75 gr Benzylcyanid zugetropft. Die Intensität der Reaktion kann bequem so reguliert werden, dass der Äther in schwachem Sieden erhalten bleibt. Nachdem alles Benzylcyanid zugetropft ist, erwärmt man das Gemisch noch eine Viertelstunde auf dem Wasserbad und lässt etwas abkühlen. Zu der bereits erkalteten Lösung lässt man nun 100 gr Citronellylbromid vorsichtig aus einem Tropftrichter zutropfen. Das weinrot gefärbte Natrium-benzylcyanid, das als gelatinöse Masse im Äther suspendiert ist, macht einem fleischfarbigen, sandigen Niederschlag von Natriumbromid Platz, und bald hat die ganze Masse diese Farbe angenommen. Auch hier lässt sich die Tropfgeschwindigkeit so regulieren, dass das Gemisch im leisen Sieden erhalten bleibt. Nachdem alles Bromid zugefügt ist, erhitzt man noch eine Viertelstunde weiter und lässt erkalten. Das Reaktionsprodukt wird auf Eis gegossen, die Ätherschicht abgehoben, über Magnesiumsulfat getrocknet und verdampft. Der schwachbraune Rückstand zeigt, bei 9 mm destilliert, einen Siedepunkt von 190—198°. Die Ausbeute beträgt 95 gr und entspricht 93% der Theorie. Siedepunkt des reinen Nitrils bei 10 mm = 191—192°.

Sdp. $\frac{1}{100}$ mm = 99°.

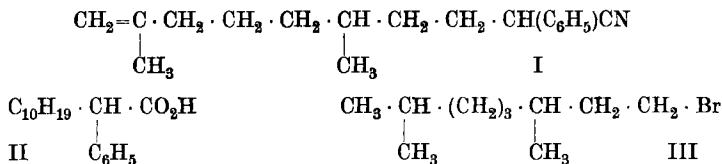
0,3109 gr Subst. gaben 14,8 cm³ N₂ (10°; 740 mm)

C₁₈H₂₇N Ber. N 5,44%

Gef. „ 5,53%



¹⁾ Helv. **8**, 169 (1925).



2. Verseifung des Nitrils zur Citronellyl-phenylelessigsäure (II).

Gleiche Volumina Nitril, methylalkoholisches Kali (1 KOH : 2 CH₃ · OH) und Alkohol wurden in einem Jenaerkolben auf dem Wasserbad erhitzt. Die farblose Lösung wird beim Hinzufügen des ersten Tropfens Kali intensiv rot. Nach ca. 16 Stunden war bei dieser Konzentration nur ungefähr die Hälfte vom angewandten Nitril verseift. Zu seiner Wiedergewinnung wurde die alkalische Lösung mit Äther ausgeschüttelt, der Extrakt vom Äther befreit und das zurückerhaltene Nitril von neuem verseift. Die Konzentration des alkoholischen Kali wurde jetzt grösser gewählt.

37 gr Nitril wurden gelöst in 150 cm³ Alkohol und dazu 30 gr festes Kaliumhydroxyd und 5 gr Wasser gegeben. Nach 9-stündigem Kochen im Kupferkolben löste sich das Reaktionsprodukt in Wasser klar auf. Es wurde in Wasser gegossen, der Alkohol zum grössten Teil verjagt, die erkaltete Lösung filtriert und zur Entfernung ev. vorhandener harziger Beimengungen ausgeäthert. Aus der wässrigen Lösung des Natriumsalzes der Säure wurde diese durch Ansäuern in Freiheit gesetzt und in Äther aufgenommen. Die getrocknete Ätherlösung lässt nach dem Verdampfen die Säure als sirupöses Liquidum zurück. Unter vermindertem Druck lässt sie sich nicht unzersetzt destillieren, während ihre Rektifikation im Hochvakuum leicht bewerkstelligt werden kann.

Die Citronellyl-phenylelessigsäure siedet im Hochvakuum (ca. 1/100 mm) unzersetzt von 145—147° bei einer Badtemperatur von 160—165°.

0,3548 Subst. gaben 1,0262 gr CO₂ und 0,3080 gr H₂O

C₁₈H₂₆O₂ Ber. C 78,87 H 9,55%
 Gef. „ 78,91 „ 9,71%

Polarisation:

p = 100% ohne Lösungsmittel D₄²⁰ = 0,9823 L = 0,5 dm

| | C | D | E | F | F C |
|-------------------|-------|-------|-------|--------|--------|
| α ²⁰ | 2,74° | 3,43° | 4,08° | 5,39° | — |
| [α] ²⁰ | 5,57° | 6,98° | 8,30° | 10,96° | 1,97 |

3. Citronellyl-phenylelessigsäure-methylester.

20 gr Citronellyl-phenylelessigsäure wurden gelöst in 100 cm³ absolutem Methylalkohol, die gut gekühlte Lösung wurde mit Salzsäuregas gesättigt. Zur Vervollständigung der Veresterung wird über Nacht im Eisschrank stehen gelassen. Das braun-gefärbte Produkt wird am andern Tag auf Eis gegossen, wobei sich der Ester als dickes Öl abscheidet. Er ist ziemlich schwer löslich in Äther und die wässrige Emulsion muss aus diesem Grund mit einer reichlichen Menge extrahiert werden. Dann wird mehrmals

mit Bicarbonatlösung durchgeschüttelt, mit Wasser gewaschen und über geglühtem Magnesiumsulfat getrocknet. Nach dem Verdunsten des Äthers auf dem Wasserbad wird der Rückstand im Vakuum fraktioniert. Der Ester lässt sich zum Unterschied von der Säure unter vermindertem Drucke destillieren.

Er siedet unter einem Druck von 9 mm bei 190—191°. Im Hochvakuum (ca. $\frac{1}{100}$ mm) besitzt er einen konstanten Siedepunkt von 104°. Ausbeute 18 gr.

0,4550 gr Subst. gaben 1,3276 gr CO₂ und 0,3991 gr H₂O

C₁₉H₂₈O₂ Ber. C 79,11 H 9,79%
Gef. „ 79,60 „ 9,81%

4. Citronellyl-phenylelessigsäure-äthylester.

Wird die Citronellyl-phenylelessigsäure in absolut äthylalkoholischer Lösung mit Salzsäuregas behandelt, dann wird in guter Ausbeute ihr Äthylester gebildet. Die Aufarbeitung geschah in derselben Weise wie unter 3. genau beschrieben.

Auch dieser Ester siedet unter einem Druck von 9 mm unzersetzt bei 192—193°. Wasserhelle Flüssigkeit von ganz unbedeutendem Geruch. Sein Siedepunkt im Hochvakuum liegt bei 105°.

5. Reduktion des Methyl- und Äthylesters der Citronellyl-phenylelessigsäure.

Beide Ester wurden nach dem Verfahren von *Bouveault* und *Blanc* mit Natrium und Alkohol unter den verschiedensten Bedingungen reduziert, in der Hoffnung, zum entsprechenden primären Alkohol zu gelangen.

Die Endprodukte aller dieser Reduktionen waren dem Kolophonium ähnliche, undestillierbare Harze.

6. Dihydro-citronellyl-bromid.

Wie in einer vor kurzem veröffentlichten Arbeit gezeigt wurde, stösst man bei der Darstellung des Citronellylbromides gelegentlich auf Schwierigkeiten¹⁾.

Es war anzunehmen, dass sich Dihydro-citronellol als vollständig gesättigtes Produkt besser und ohne die lästigen Nebenreaktionen, wie sie bei der Bromierung des Citronellols mit Phosphortribromid auftreten, in sein Bromid verwandeln liesse. Die Möglichkeit der Bildung von Additionsprodukten mit phosphoriger Säure, durch welche die Ausbeute an Citronellyl-bromid beträchtlich herabgesetzt wird, ist ja hier durch das Verschwinden der ursprünglichen Doppelbindung so gut wie ausgeschlossen. Tatsächlich führt die Umsetzung von Dihydro-citronellol mit Phosphortribromid fast quantitativ zum Dihydro-citronellyl-bromid (III, s. o.).

Zu seiner Darstellung werden 10 gr Dihydro-citronellol unter Eiskühlung mit 14 gr Phosphortribromid in Reaktion gebracht. Man lässt das Phosphortribromid in langsamem Tempo, unter häufigem Umschütteln, zu dem in einem Kölbchen befindlichen Alkohol zutropfen. Die ersten Anteile lösen eine stürmische Reaktion aus, die aber später an Heftigkeit einbüsst. Nachdem alles Bromid zugetropft ist, wird das Produkt auf dem Wasserbad erwärmt. Eine starke Bromwasserstoffentwicklung lässt auf die Bildung eines gebromten Phosphorigsäureesters des Dihydro-citronellols schliessen. Sein leichter Zerfall in phosphorige Säure und Dihydro-citronellol beeinträchtigt die Ausbeute an diesem Produkt nicht.

¹⁾ Helv. **8**, 169 (1925).

Die ursprünglich klare Lösung beginnt durch abgeschiedene phosphorige Säure zu opaleszieren. Später haftet sie als dickes, gelbgefärbtes Öl an den Gefässwänden. Der Kolbeninhalt wird auf Eis gegossen und das abgeschiedene Bromid, welches als schweres Öl zu Boden sinkt, mit Äther extrahiert. Der ätherische Auszug wird wiederholt mit Bicarbonatlösung durchgeschüttelt, dann mit Wasser gründlich gewaschen, und über geglühtem Magnesiumsulfat getrocknet. Nach dem Verdampfen des Äthers bleibt das Bromid als wasserklare Flüssigkeit von angenehmem Geruch im Kolben zurück.

Unter einem Druck von 9 mm zeigt es einen sehr konstanten Siedepunkt von 96°. Die fast quantitative Ausbeute beträgt 14 gr.

II. Teil.

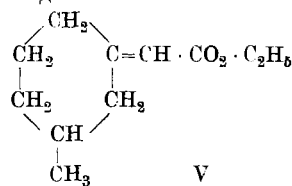
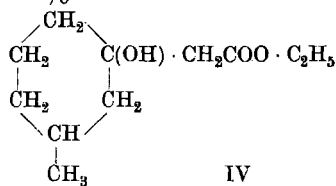
A. Versuche mit β -Methyl-cyclohexanon.

1. Darstellung von 3-Methyl-cyclohexyl-oxy-1-essigsäure-äthylester-I. (Formel IV.)

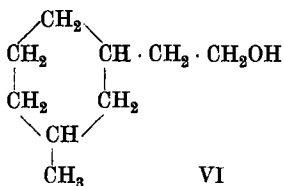
Ein Gemisch von 169,0 gr (1 Mol.) Bromessigsäure-äthylester, 80 gr Zink (1 Mol. = 65), 113 gr optisch aktivem β -Methyl-cyclohexanon und 300 cm³ natriumtrockenem Benzol werden in einem Jenaerkolben von 3 Liter Inhalt am Rückflusskühler erwärmt, bis sich das Einsetzen der Reaktion durch starke Trübung der Flüssigkeit und durch Aufwirbeln der Zinkspäne (man verwende ziemlich grob geraspeltetes Zink, da die Reaktion mit Zinkfeile viel zu heftig wird, und ein Heraus-schleudern der Flüssigkeit unvermeidlich ist), bemerkbar macht. Sie steigert sich ohne weitere Wärmezufuhr zu grosser Heftigkeit und geht selbständig ca. 10 Minuten weiter. Es hat sich als sehr zweckmässig erwiesen, den Kolbenhals sowie die obere Hälfte des Kolbens mit Hilfe einer Bleischlange energisch zu kühlen, da es leicht vorkommen kann, dass trotz starker sonstiger Kühlung der Kolbeninhalt oben zum Kühler hinauskoht.

Sobald die Hauptreaktion vorüber ist, wird das Wasserbad geheizt und etwa eine halbe Stunde zum gelinden Sieden erhitzt. Das erkaltete Reaktionsprodukt wird mit eiskalter, verdünnter Schwefelsäure (10-proz.) gründlich durchgeschüttelt, bis die braun gefärbte Benzollösung vollkommen klar ist, dann zur Entfernung der Schwefelsäure mit Wasser, nachher mit Sodalösung und wieder mit Wasser gewaschen, bis dieses gegen Lackmus neutral bleibt. Aus der getrockneten Lösung wird das Benzol im Ölbad bei gewöhnlichem Druck abdestilliert.

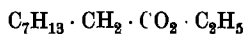
Der Rückstand liefert bei der darauffolgenden Destillation 168 gr Oxyester, Sdp. _{10 mm} 126—128° (nach Wallach¹⁾ Sdp. _{21 mm} 127—129°, das ist 84% der Theorie. Wasserklare, angenehm riechende Flüssigkeit.



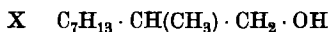
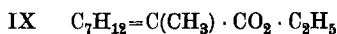
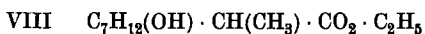
¹⁾ Wallach, A. 314, 148 (1901). Nach dem älteren, von Wallach benützten Verfahren erhält man sehr schlechte Ausbeuten.



VI



VII



2. 3-Methyl-cyclohexyliden-1-essigsäure-äthylester-1.
(Formel V.)

Durch Kochen mit Ameisensäure¹⁾ geht der 3-Methyl-cyclohexyl-oxy-1-essigsäure-äthylester-1 in einen ungesättigten Körper über.

Je 20 gr Ester wurden mit 40 gr technischer Ameisensäure (ca. 85%) je 1, 3 und 6 Stunden gekocht, um das Optimum der Bildung des ungesättigten Esters herauszufinden. Die Resultate sind in der später angeführten Tabelle zusammengestellt. Es hat sich gezeigt, dass die Verseifung ebenso leicht vor sich geht wie die Wasserabspaltung.

Das weinrot bis rotbraun gefärbte Reaktionsprodukt wird mit Wasser verdünnt und die Ameisensäure mit Sodalösung etwas abgestumpft, hierauf ausgeäthert und die Ätherlösung mit Soda gründlich gewaschen.

Sobald die Ameisensäure vollständig neutralisiert ist, fällt beim Ansäuern der folgenden Portionen Sodalösung, mit denen ausgeschüttelt wurde, eine dicke ölige Säure aus. Sie ist identisch mit der bei der Reduktion des ungesättigten Esters mit Natrium und Alkohol durch Verseifung entstehenden 3-Methyl-cyclohexyliden-1-essigsäure-1.

Dickes, fettsäureartig riechendes Öl vom Sdp._{12 mm} 143—145°.

Das Waschen mit Sodalösung wird solange fortgesetzt, bis sich diese beim Ansäuern nicht mehr trübt. Nachdem die Ätherlösung noch mehrmals mit Wasser gewaschen, wird sie mit geglühtem Magnesiumsulfat getrocknet und der Äther abdestilliert. Der ungesättigte Ester siedet unter einem Druck von 12 mm bei 107—108°.

Nachfolgend die Resultate, wie sie die oben erwähnten Versuchsbedingungen zeitigten:

20 gr Ester und 40 gr Ameisensäure gaben:

| Kochdauer | unges. Ester | Säure | unveränderten Oxyester |
|-----------|--------------|--------|------------------------|
| 1 Std. | 9,5 gr | 2,5 gr | 5,0 gr |
| 3 „ | 8,5 gr | 4,0 gr | 4,3 gr |
| 6 „ | 8,0 gr | 4,2 gr | 4,0 gr |

¹⁾ Wallach verwendet Bisulfat und gibt keine Ausbeuten an.

3. 3-Methyl-cyclohexyl-äthylalkohol-1 (Formel VI).

Die Reduktion des 3-Methyl-cyclohexyliden-essigesters zum Alkohol nach der Methode von *Bouveault* und *Blanc* wurde in einem 2—3 Liter fassenden Dreihalskolben ausgeführt. Durch den mittleren Ansatz führt ein gut wirkender Flügelrührer, auf den beiden andern befinden sich ein langer Kugelhühler und ein Tropftrichter.

Zur Ausführung der Reduktion gibt man in den Kolben 45 gr in dünne Scheiben geschnittenes Natrium und lässt unter starkem Rühren eine heisse Lösung von 50 gr 3-Methyl-cyclohexyliden-essigester in 200 cm³ absolutem Alkohol in raschem Tempo zufließen. Die Reaktion wird in ihrer Heftigkeit möglichst wenig gedämpft; sobald sie nachlässt, gibt man noch soviel absoluten Alkohol dazu, bis alles Natrium gelöst ist; dann versetzt man langsam, unter beständigem Rühren mit Wasser, bis der sich anfangs bildende dicke Brei klar gelöst ist. Das Reaktionsprodukt wird nun der Destillation mit Wasserdampf unterworfen.

Zuerst geht Alkohol über. Sobald sich eine Probe des Destillates auf Wasserzusatz trübt, wechselt man die Vorlage und destilliert nun solange als Öl übergeht. Das flüchtige Öl wird in Äther aufgenommen, der Äther getrocknet, verjagt und der Rückstand im Vakuum destilliert. Zwischen 95° und 105° gehen 5,5 gr eines guajakolartig riechenden, farblosen Körpers über.

Durch vorsichtiges Fraktionieren gelingt es, ein Destillat vom Sdp. 12 mm 99—102° zu isolieren, dessen Analysendaten auf den gesuchten Alkohol stimmen.

0,1630 gr Subst. gaben 0,4535 gr CO₂ und 0,1860 gr H₂O

| | | |
|----------------------------------|--------------|----------|
| C ₉ H ₁₈ O | Ber. C 75,99 | H 12,76% |
| | Gef. „ 75,90 | „ 12,77% |

Der alkalische Rückstand enthält die durch Verseifung entstandene 3-Methyl-cyclohexyliden-essigsäure, deren Eigenschaften mit denen der unter 2 erhaltenen Säure gut übereinstimmen. Wechsel der Versuchsbedingungen gaben keine besseren Ausbeuten.

4. 3-Methyl-cyclohexyl-essigsäure-äthylester (Formel VII).

30 gr β-Methyl-cyclohexyliden-essigester-1 wurden gelöst in 500 cm³ 50-proz. Alkohol und 50 cm³ Essigester; dann in üblicher Weise mit 50 gr Nickelkatalysator und Wasserstoff geschüttelt.

Berechnete Menge Wasserstoff für H₂ = 3705 cm³.

Aufgenommene Menge Wasserstoff für H₂ = 3030 cm³

in 22 St. 50 Min. = 81,7% der Theorie.

Aus dem Hydriergemisch liess sich der neue Körper neben Alkohol und Essigester mit Wasserdampf abblasen und konnte aus dem Destillat ausgeäthert werden. Farblose Flüssigkeit von einem Sdp. 12 mm 104,5°.

0,2101 gr Subst. gaben 0,5512 gr CO₂ und 0,2084 gr H₂O

| | | |
|--|--------------|----------|
| C ₁₁ H ₂₀ O ₂ | Ber. C 71,68 | H 10,95% |
| | Gef. „ 71,57 | „ 11,10% |

Die Reduktion dieses Körpers mit Natrium und Alkohol gibt ebenfalls nur sehr geringe Ausbeute an Alkohol.

5. *3-Methyl-cyclohexyl-oxy-1- α -methyllessigsäure-äthylester-1.*
(Formel VIII.)

Dieser Ester wurde in der unter 1. beschriebenen Weise dargestellt. Die Reaktion des Methyl-cyclohexanons mit α -Brompropionsäure-äthylester und Zink ist ziemlich viel träger als mit Bromessigsäure-äthylester, und es empfiehlt sich deshalb, nur die halbe Menge des unter 1. angegebenen Verdünnungsmittels zu nehmen.

Beispiel: 23 gr β -Methyl-cyclohexanon ($\frac{1}{5}$ Mol.), 36 gr α -Brompropionsäure-äthylester ($\frac{1}{5}$ Mol.), 16 gr Zink und 30 gr Benzol werden in einem geräumigen Kolben zusammengebracht, und dann das Gemisch auf dem Wasserbad zum gelinden Sieden erhitzt. Nach ungefähr einer Viertelstunde macht sich der Beginn der Reaktion durch eine leise Trübung der Flüssigkeit bemerkbar. Durch geeignete Regulierung der Flammengröße trägt man dafür Sorge, dass das Gemisch im tüchtigen Sieden erhalten bleibt. Nach ungefähr einer Stunde kann die Synthese als beendet betrachtet werden.

Die Benzollösung wird nach gründlichem Waschen getrocknet, das Benzol möglichst weitgehend abgedampft und das restierende Öl im Vakuum destilliert.

Unter einem Druck von 12 mm gehen bei 128°—129° 31 gr eines farblosen, intensiv nach Krauseminze riechenden Öles über. Es entspricht diese Menge einer Ausbeute von 86% der Theorie.

6. *3-Methyl-cyclohexyliden-(α -methyl)-essigsäure-äthylester.*
(Formel IX.)

40 gr des Oxyesters wurden mit 80 gr technischer Ameisensäure 2 Stunden zum gelinden Sieden erhitzt. Die dunkelrote Lösung wurde in Wasser gegossen, die Säure mit Soda etwas abgestumpft und mit Äther extrahiert. Aus dem Extrakt liessen sich folgende Fraktionen isolieren:

| Bad | Vakuum | Temperatur | Menge | Bemerkungen |
|----------|--------|------------|---------|---------------|
| 100—125° | 13 mm | 102—112° | 1,9 gr | Vorlauf |
| 130° | 12 mm | 114—118° | 31,1 gr | Hauptfraktion |
| 135—140° | 12 mm | 118—128° | 1,2 gr | Nachlauf |

Aus den Sodalösungen, mit denen die ätherischen Auszüge zur Entfernung der sauren Bestandteile gewaschen wurden, liessen sich 4,5 gr 3-Methyl-cyclohexyliden-1- α -methyllessigsäure gewinnen. Sdp. 12 mm 146—148°.

Diese Säure entsteht ebenfalls als Hauptprodukt bei der Reduktion des 3-Methyl-cyclohexyliden- α -methyllessigsäure-esters mit Natrium und Alkohol.

3-Methyl-cyclohexyl-(β -methyl)-äthylalkohol-1 (Formel X).

Die Reduktion dieses Esters gab in etwas besserer, aber auch nicht brauchbarer Ausbeute diesen Alkohol. Sie wurde hier ohne Abänderung in der oben angegebenen Weise durchgeführt.

25 gr ungesättigter Ester gaben 3,2 gr Alkohol vom Sdp. 12 mm 104—105°.

0,1935 gr Subst. gaben 0,5446 gr CO₂ und 0,2249 gr H₂O
 C₁₀H₂₀O Ber. C 76,85 H 12,91 %
 Gef. „ 76,78 „ 13,00%

Aus dem alkalischen Kolbeninhalt, der durch Destillation mit Wasserdampf von Alkohol befreit war, konnten 22 gr 3-Methyl-cyclohexylden-propionsäure Sdp._{12 mm} 146—148° gewonnen werden.

Die Reduktion des Oxyesters gab einen um 80° im Vakuum siedenden, nicht weiter untersuchten Körper und als Hauptprodukt die 3-Methyl-cyclohexyl-oxy-1-(α-methyl)essigsäure. Sdp._{12 mm} 175° (entsprechend Formel VIII).

Dieselbe Säure wurde auch erhalten durch direkte Verseifung von 3-Methyl-cyclohexyl-oxy-1-(α-methyl)essigsäure-äthylester.

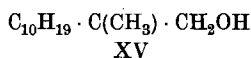
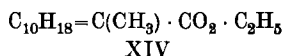
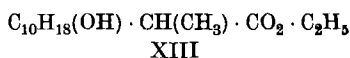
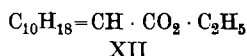
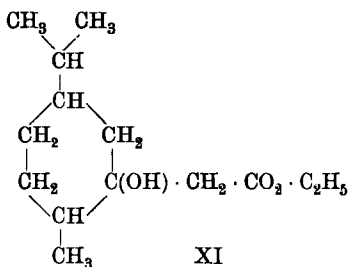
0,1532 gr Subst. gaben 0,3439 gr CO₂ und 0,1269 gr H₂O

C₁₀H₁₈O₃ Ber. C 61,19 H 9,24%
Gef. „ 61,24 „ 9,27%

Ein Körper von Alkoholcharakter konnte überhaupt nicht nachgewiesen werden.

B. Versuche mit Tetrahydrocarvon.

Die Einwirkung von Bromessigsäure-äthylester und Zink auf Tetrahydro-carvon verläuft nicht glatt, es entstehen grösstenteils sehr uneinheitlich destillierende Produkte, die sich durch Fraktionierung nicht trennen lassen, neben viel Harz.



1. 2-Methyl-5-isopropyl-cyclohexyl-oxy-1-essigsäure-äthylester-1. (Formel XI.)

Zu seiner Gewinnung werden 150 gr (1 Mol.) Tetrahydro-carvon¹⁾, 169 gr (1 Mol.) Bromessigsäure-äthylester, 80 gr Zink und 250 gr absolutes Benzol in einem geräumigen, mit Bleischlange gekühlten Kolben zusammengegeben. Zur Einleitung der Reaktion bedarf es ziemlich langer Erwärmung auf dem Wasserbad (bis zu einer halben Stunde). Sie setzt dann ganz allmählich ein, und muss durch weitere Wärmezufuhr unterstützt werden. Nach 1½—2 Stunden wird der Kolben vom Bad genommen und die gut gekühlte Benzollösung mit eiskalter verdünnter Schwefelsäure wiederholt durchgeschüttelt, dann mit Wasser gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet.

Die Destillation zeigt nach dem Verjagen des Benzols folgendes Bild:

¹⁾ Dargestellt aus Carvon durch Hydrierung mit Wasserstoff und Nickel.

| Badtemp. | Vakuum | Siedetemp. | Ausbeute | Bemerkungen |
|----------|--------|------------|----------|------------------------|
| 120—160° | 13 mm | 128—148° | 49 gr | Vorlauf |
| 180° | 12 mm | 150—151° | 105 gr | Hauptfraktion |
| 190° | 11 mm | 152—155° | 3 gr | Nachlauf |
| 192° | 11 mm | fällt | — | Harzrückstand 31 gr |

Die Analyse der „Hauptfraktion“, d. h. des Oxyesters ergab folgende Resultate:

0,2566 gr Subst. gaben 0,6535 gr CO₂ und 0,2476 gr H₂O

C₁₄H₂₆O₃ Ber. C 69,37 H 10,82%,

Gef. „ 69,47 „ 10,80%.

2. *2-Methyl-5-isopropyl-cyclohexyliden-1-essigsäure-äthylester-1* (Formel XII).

1. 20 gr Ester wurden 2 Stunden mit 40 gr technischer Ameisensäure gekocht. Aus dem dunkelgefärbten Reaktionsprodukt konnte nur unveränderter Oxyester zurückgewonnen werden.

2. 10 gr Ester wurden mit 20 gr Ameisensäure während 6 Stunden gekocht. Auch hier blieb der Oxyester unverändert.

3. 20 gr Ester wurden im Vakuum über Aluminiumphosphat, welches auf 220° erhitzt war, destilliert. Das Destillat bestand aus reinem Oxyester.

4. 20 gr Ester wurden mit 40 gr syrupöser Phosphorsäure 2 Stunden zum gelinden Sieden erhitzt. Die in der früher beschriebenen Weise vollzogene Aufarbeitung gab 12 gr eines in weiten Grenzen, von 72°—138° bei 12 mm siedenden Produktes, das sich auch durch vorsichtiges Fraktionieren mit hoher Kolonne nicht zerlegen liess. Der Rückstand (8 gr) war vollkommen verharzt.

5. 10 gr Ester, mit 20 gr Phosphorsäure gemischt, wurden 1 Stunde gekocht. Auf diese Weise konnten 4,8 gr eines einheitlich siedenden Körpers (Sdp. 12mm, 140°—142°) erhalten werden, neben Verseifungsprodukten, unverändertem Oxyester und Harz.

Die gefundenen Analysenzahlen stimmen für den gesuchten ungesättigten Ester.

0,1624 gr Subst. gaben 0,4453 gr CO₂ und 0,1585 gr H₂O

C₁₄H₂₄O₂ Ber. C 74,94 H 10,79%

Gef. „ 74,80 „ 10,92%

Die Reduktion dieses Esters wurde in derselben Weise vorgenommen, wie sie oben ausführlich beschrieben ist, doch wird hiebei der Ester fast ganz verseift, ein Alkohol entsteht nur in sehr kleiner Menge.

Aus dem Wasserdampfdestillat wurden ca. 5 gr eines im Vakuum von 120—130° siedenden, farblosen Körpers extrahiert. Sein Geruch ist dem des 3-Methyl-cyclohexyl-äthylalkohol-1 sehr ähnlich und er dürfte der 2-Methyl-5-isopropyl-cyclohexyläthyl-alkohol-1, allerdings sehr stark verunreinigt, sein.

Das Produkt siedet auch bei wiederholtem Fraktionieren in so grossen Intervallen, dass von einer Analyse des sicher uneinheitlichen Körpers abgesehen wurde.

Im alkalischen, mit Wasserdampf nicht flüchtigen Rückstand befand sich das Natriumsalz einer Säure, die nach dem Ansäuern ausgeäthert wurde. Sdp. 12 mm: 172—174°.

Die Analyse stimmt auf die 2-Methyl-5-isopropyl-cyclohexyliden-1-essigsäure (entsprechend Formel XII).

0,1842 gr Subst. gaben 0,4954 gr CO₂ und 0,1703 gr H₂O
 $C_{12}H_{20}O_2$ Ber. C 73,42 H 10,27%
 Gef. „ 73,39 „ 10,34%

Sie war für diese Versuchsreihe ohne weiteres Interesse und wurde aus diesem Grunde auch nicht weiter untersucht.

3. Reduktion des 2-Methyl-5-isopropyl-cyclohexyl-oxy-1-essigsäureäthylesters-1.

Zur Reduktion des Oxyesters werden 25 gr gelöst in 150 gr heissem, absolutem Alkohol und auf 20 gr Natriumscheiben laufen gelassen; sie gaben, wie vorhergehend beschrieben, aufgearbeitet 20 gr einer Säure vom Sdp. 12 mm: 183—185°. Durch die Analyse erwies sie sich als 2-Methyl-5-isopropyl-cyclohexyl-oxy-1-essigsäure-1. (Säure des Esters Formel XI).

0,1421 gr Subst. gaben 0,3513 gr CO₂ und 0,1272 gr H₂O
 $C_{12}H_{22}O_3$ Ber. C 67,56 H 9,93%
 Gef. „ 67,44 „ 10,02%

4. 2-Methyl-5-isopropyl-cyclohexyl-oxy-1- α -methylelessigsäureäthylester-1. (Formel XIII.)

Die Ausbeute an diesem Ester aus Tetrahydrocarvon, Brompropionsäure-ester und Zink ist nicht besser, als sie beim entsprechenden Acetylderivat erhalten wurde. 150 gr Tetrahydrocarvon gaben ca. 100 gr Oxyester vom Sdp. 12 mm: 155—156° neben viel harzigen und anderen, nicht destillierbaren Kondensationsprodukten.

0,2010 gr Subst. gaben 0,5176 gr CO₂ und 0,1988 gr H₂O
 $C_{15}H_{28}O_3$ Ber. C 70,26 H 11,01%
 Gef. „ 70,25 „ 11,07%

5. 2-Methyl-5-isopropyl-cyclohexyliden-1- α -methylelessigsäure-äthylester-1. (Formel XIV.)

Der 2-Methyl-5-isopropyl-cyclohexyl-oxy-1- α -methylelessigsäure-äthylester geht unter dem wasserentziehenden Einfluss von syrupöser Phosphorsäure in diesen ungesättigten Körper über. Längeres Erwärmen als eine Stunde beeinträchtigt die Ausbeute ganz erheblich. Unter einem Druck von 12 mm siedet der reine Ester von 141—142°. Farbloses, dünnflüssiges Öl von angenehm aromatischem Geruch.

0,1642 gr Subst. gaben 0,4544 gr CO₂ und 0,1636 gr H₂O
 $C_{15}H_{26}O_2$ Ber. C 75,57 H 11,00%
 Gef. „ 75,50 „ 11,15%

6. 2-Methyl-5-isopropyl-cyclohexyl-(α -methyl)-äthylalkohol-1. (Formel XV.)

Durch Reduktion von 2-Methyl-5-isopropyl-cyclohexyliden-1- α -methylelessigsäure-äthylester-1 nach der Methode von *Bouveault* und

Blanc gelingt es, diesen Alkohol in einer Ausbeute von ca. 12% zu erhalten. Er destilliert im Vakuum von 12 mm bei einer Temperatur von 127—131°, und besitzt denselben unangenehmen, phenolartigen Geruch, der auch den anderen homologen Körpern dieser Reihe eigen ist.

0,1276 gr Subst. gaben 0,3676 gr CO₂ und 0,1518 gr H₂O

| | | |
|-----------------------------------|--------------|----------|
| C ₁₃ H ₂₆ O | Ber. C 78,71 | H 13,22% |
| | Gef. „ 78,59 | „ 13,31% |

Die Hauptmenge des Esters war wiederum verseift zur Säure, der 2-Methyl-5-isopropyl-cyclohexylen-1-(α -methyl)-essigsäure-1. Sdp. 12 mm 173—175° (entspr. Formel XIV).

Zähflüssiges Öl von unangenehmem Fettsäuregeruch.

0,1463 gr Subst. gaben 0,3976 gr CO₂ und 0,1380 gr H₂O

| | | |
|--|--------------|----------|
| C ₁₃ H ₂₂ O ₂ | Ber. C 74,23 | H 10,55% |
| | Gef. „ 74,15 | „ 10,56% |

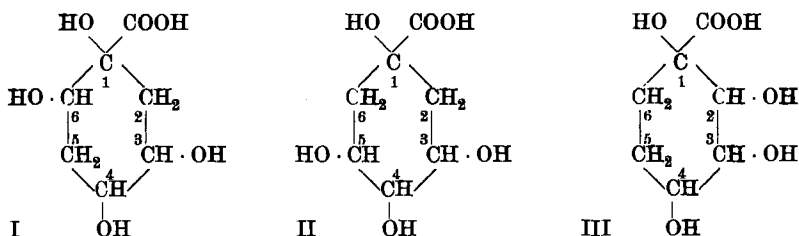
Basel, Anstalt für Organische Chemie.

Zur Konstitution und Konfiguration der Chinasäure

von P. Karrer, Rose Widmer und P. Riso.

(17. II. 25.)

In der Konstitution der Chinasäure ist noch die Stellung eines Hydroxyls strittig. *Erwig* und *Königs*¹⁾ geben ihr die Formel I, *H. Emde*²⁾ empfiehlt Formel II.



Die Anwesenheit von Hydroxylgruppen an den Kohlenstoffatomen 3 und 4 ist durch den leichten Übergang der Chinasäure in Protocatechusäure sichergestellt. Dass auch in Stellung 1 eine Hydroxylgruppe steht, dass Chinasäure somit eine α -Oxy-carbonsäure ist, beweist die Leichtigkeit, mit der sie Kohlenoxyd verliert.

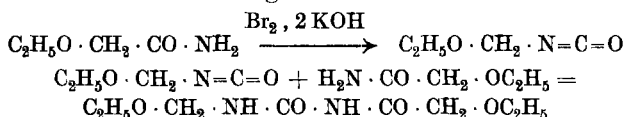
Neben den Formeln I und II ist aber ausserdem noch Formel III für die Chinasäure in Erwägung zu ziehen; ein Beweis gegen sie liegt noch nicht vor.

¹⁾ B. 22, 1457 (1889).

²⁾ Apotheker-Ztg. 32, 601 (1917).

Um die Konstitutionsfrage der Chinasäure zu lösen, haben wir verschiedene Wege eingeschlagen.

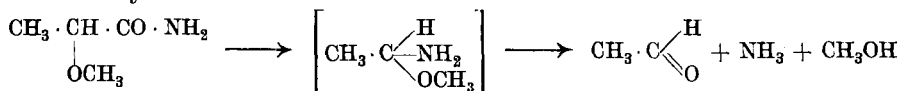
Vor etwa 40 Jahren hat *A. W. Hofmann*¹⁾ im Verlauf seiner berühmten Untersuchungen über den Abbau der Säureamide durch Brom und Alkali auch das Äthoxy-essigsäure-amid $C_2H_5O \cdot CH_2CO \cdot NH_2$ der Reaktion unterworfen. Dabei stellte er fest, dass — wie dies heute leicht verständlich ist — das Amin $C_2H_5O \cdot CH_2 \cdot NH_2$ nicht erhalten werden kann, wenn 1 Mol. Säureamid mit 1 Mol. Brom zum Umsatz gelangen. Solche Aldehydammoniakderivate sind zu unbeständig und erleiden momentan eine hydrolytische Zersetzung. Dagegen glückte es *A. W. Hofmann*, ein Zwischenprodukt des Abbaues abzufangen, wenn er 2 Mol. Äthoxy-essigsäure-amid mit 1 Mol. Brom und 2 Mol. Alkali umsetzte. Die Reaktionen, die sich dann vollziehen, lassen sich durch folgende Formeln wiedergeben:



Es entstand somit Äthoxymethyl-äthoxyacetyl-harnstoff.

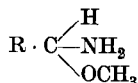
Leider beschreibt *Hofmann* die Reaktionsbedingungen, unter denen er die Substanz erhielt, nicht genau, und es war uns trotz zahlreicher Versuche nicht möglich, sie wieder aufzufinden. Wir konnten immer nur den durch totalen Zerfall des Äthoxy-methylamins $C_2H_5O \cdot CH_2 \cdot NH_2$ entstandenen Formaldehyd nachweisen.

Einen ganz analogen Verlauf nahm der Abbau des Methyläthermilchsäure-amids durch Brom und Natronlauge: Als Zerfallsprodukt des primär erzeugten Aldehydammoniakderivates entwickelte sich Acetaldehyd.



Ebenso wurde das α -Methoxy-isocaprinsäure-amid abgebaut; Isovaleraldehyd war das Produkt des Umsatzes.

Durch diese Reaktionen wird somit die Feststellung *Hofmanns*, dass α -Alkoxy-säureamide durch Brom und Alkali bis zu den um ein Kohlenstoffatom ärmeren Aldehyden abgebaut werden und die Zwischenstufen der Formel



nicht fassbar sind, bestätigt, und durch grösseres Beobachtungsmaterial auf eine breitere Basis gestellt.

Hierauf bereiteten wir uns aus dem von *Herzig* und *Ortony*²⁾ beschriebenen Tetramethyl-chinasäure-methylester das entsprechende Amid

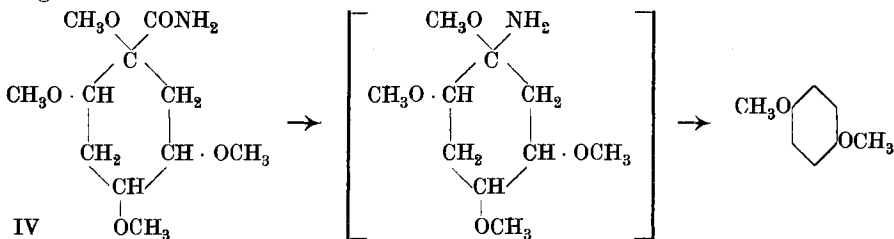
¹⁾ B. 18, 2734 (1885).

²⁾ Arch. Pharm. 258, 91 (1920).

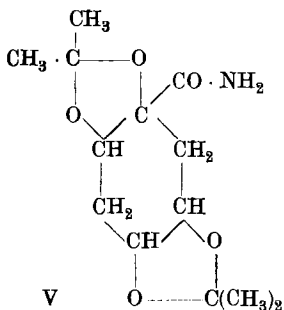
und unterwarfen es dem Abbau mit Brom und Alkali. Die Reaktion verläuft keineswegs glatt, da die ungemein leicht oxydable Chinasäure sekundär zum Teil in Benzolderivate übergeführt wird. Es gelang, Hydrochinon-monomethyläther und Hydrochinon-dimethyläther zu fassen. Der letztere ist für die Konstitutionsbestimmung der Chinasäure von Bedeutung.

Da nämlich eben bewiesen wurde, dass α -Methoxy-carbonsäureamide beim *Hofmann'schen* Abbau in Produkte zerfallen, die das Methoxyl nicht mehr besitzen, so kann der Hydrochinon-dimethyläther seine beiden Methoxyle nicht aus den Stellungen 1, 4 des Tetramethyl-chinasäure-amids bezogen haben, sondern nur aus 3,6. Damit scheidet aber für die Chinasäure Formel II und III aus; in ihnen stehen nur die Hydroxyle 1 und 4 in Parastellung, die aber, wie gesagt, zur Hydrochinon-dimethylätherbildung nichts beitragen können.

Der Übergang des Tetramethyl-chinasäure-amids in Hydrochinon-dimethyläther unter der Wirkung von Brom und Alkali lässt sich in folgende Formel fassen:



Formel II lässt sich aber noch in anderer Weise für die Chinasäure ausschalten. Chinasäure-amid geht nämlich durch Behandlung mit Aceton, das 1% Chlorwasserstoff enthält, in das Diaceton-chinasäure-amid V über. Da sich im allgemeinen nur Verbindungen mit vicinalen Hydroxylgruppen in Acetonderivate überführen lassen, so spricht die Existenz des Diaceton-chinasäure-amids ebenfalls für die Chinasäureformel I.



Neuerdings sind zwar einige Acetonderivate von 1,3-Glykolen erhalten worden, so von Trimethylen-glykol¹⁾, Penta-erythrit¹⁾, Anhydro-enneaheptit²⁾; es sind aber Ausnahmen und insbesondere fehlt die Fähigkeit zur Acetonaufnahme den untersuchten 1,3-Glykolen cyclisch gebauter Verbindungen. Die leichte Bildung des Diaceton-säure-amids ist darum mit der Chinasäureformel II nicht zu vereinigen.

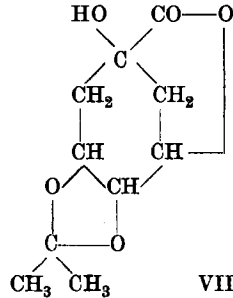
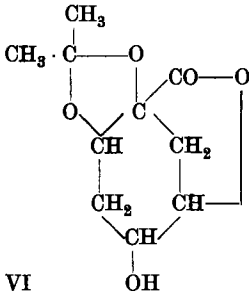
Und endlich wird die Formel II auch durch folgende Beobachtungen widerlegt. *H. O. L. Fischer*³⁾ hat aus China-

¹⁾ *J. Böeseken und P. H. Hermans*, B. 55, 3758 (1922).

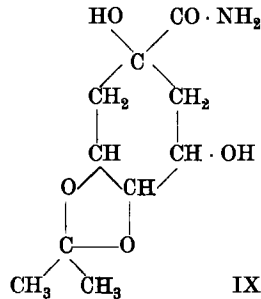
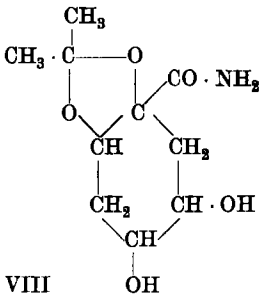
²⁾ *Mannich und Brose*, B. 55, 3155 (1922).

³⁾ B. 54, 775 (1921).

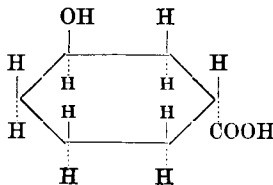
säure und chlorwasserstoffhaltigem Aceton ein Monoaceton-chinid erhalten, dem man unter Zugrundelegung von Formel I die Konstitution VI, auf Grund der Chinasäureformel II aber die Konstitution VII zuweisen müsste. Denn es ist wohl ganz sicher, dass die erste, in die Chinasäure eintretende Acetonmolekel vicinale Hydroxylgruppen binden und die Lactonbindung nach der γ -Stellung geschlagen ein wird.



Dieses Monoaceton-chinid verwandelt nun alkoholisches Ammoniak in ein Monoaceton-chinasäure-amid, dem auf Grundlage der Formel VI für das Monoacetonchinid die Konstitution VIII, im anderen Fall IX entsprechen würde.



Die Formel VIII weist vicinale, das Bild IX nicht benachbarte, und sicher trans-gestellte Hydroxyle auf. Die Transstellung dieser beiden Hydroxyle ergibt sich nämlich aus folgender Überlegung: der Laktone ring des Monoaceton-chinids muss zwischen dem Carboxyl und einer Hydroxylgruppe aufgerichtet sein, die mit ihr auf der gleichen Seite der Kohlenstoffebene steht; trans-Lactone sind nicht beständig. So lässt sich bekanntlich weder von der ortho-Cumar- noch der trans-Cyclo-hexanol-3-carbonsäure¹⁾



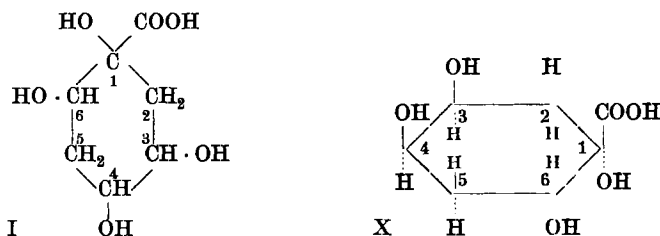
¹⁾ W. H. Perkin jun. und G. Tattersall, Soc. 91, 480 (1907).

ein Lacton fassen, wohl aber von den beiden entsprechenden Cis-
formen¹⁾. In dem Monoaceton-chinasäure-amid muss dann dasjenige
Hydroxyl, das mit dem Carboxyl am selben Kohlenstoff (1) haftet,
in Transstellung stehen zu der Alkoholgruppe, die im Aceton-chinid
an der Laktonebindung beteiligt und im Monoaceton-chinasäure-amid
frei geworden ist.

Nun hat *J. Böeseken* in zahlreichen Abhandlungen gezeigt²⁾, dass
nur cis-1,2-Diole des Cyclohexans, Cyclopentans, des Hydrindens
und Tetrahydro-naphthalins zur Bildung von Acetonverbindungen be-
fähig sind; den trans-Diolen geht diese Fähigkeit ab. Unser Mono-
aceton-chinasäure-amid kondensiert sich glatt mit einer weiteren Molekel
Aceton zum Diaceton-chinasäure-amid, das mit dem aus Chinasäure-
amid direkt dargestellten identisch ist. Dieses Verhalten des Mono-
aceton-chinasäure-amids ist nur mit Formel VIII vereinbar. Die Ver-
bindung ist ein Derivat des Cyclohexans mit zwei benachbarten Alkohol-
gruppen und daher direkt vergleichbar mit den Cyclohexan-1,2-diolen.
Mit den cis- und trans-Cyclohexan-1,2-diolen³⁾ teilt sie auch die Eigen-
tümlichkeit, die Leitfähigkeit einer Borsäurelösung etwas herabzusetzen,
während andere Glykole mit vicinalen Hydroxylen bekanntlich häufig
eine Erhöhung dieser Leitfähigkeit bewirken.

Die mitgeteilten experimentellen Ergebnisse beweisen, dass der
Chinasäure Formel I, dem Diaceton-chinasäure-amid Formel V, dem
Monoaceton-chinid von *H. O. L. Fischer* Formel VI und dem Mono-
aceton-chinasäure-amid das Bild VIII zukommt.

Darüber hinaus lässt sich aber auch die Konfiguration der China-
säure bestimmen.



Die Hydroxyle 1 und 6 müssen cis-Stellung haben, da sie einen
Acetonrest unter Bildung des Fünfringes binden und diese Fähigkeit
nach den Arbeiten *Böesekens* nur den cis-Formen der Cyclohexan-
1,2-diole eigen ist. Dazu in trans-Stellung befindet sich natürlich das

¹⁾ *W. H. Perkin jun. und G. Tattersall, Soc. 91, 480 (1907).*

²⁾ *R. 39, 183 (1920); 40, 519, 525 (1921).* Einzig bei den Derivaten des Cycloheptans,
den cyclo-Heptan-1,2-diolen sind cis- und trans-Form zur Bildung eines Acetonkonden-
sationsproduktes befähigt. Diese Ausnahme erklärt sich wohl ungezwungen durch die
besonderen sterischen Verhältnisse des Cycloheptanringes, in dem ja die C-Atome sehr
wahrscheinlich nicht alle in einer Ebene liegen.

³⁾ *J. Böeseken und J. van Giffen, R. 39, 183 (1920).*

auch am C-Atom 1 haftende Carboxyl. Mit letzterem auf derselben Seite der Cyclohexan-Kohlenstoffebene steht diejenige OH-Gruppe, die im Monoaceton-chinid an der Lactonringbildung beteiligt ist, also jedenfalls Hydroxyl 3 (γ -Lacton); mit ihr benachbart und in der gleichen Ebene ist die letzte OH-Gruppe 4, da sich die Hydroxyle 3 und 4 mit einer Acetonmolekel unter Wasseraustritt zum Ring schliessen können. Die Konfiguration der Chinasäure wird daher durch obiges Bild (Formel X) dargestellt.

Experimenteller Teil.

Tetramethyl-chinasäure-amid.

6 gr Tetramethyl-chinasäure-methylester wurden mit 750 cm³ bei 0° gesättigtem Ammoniak 8 Tage bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Häufiges Schütteln bewirkt schnellere Auflösung des Esters. Hierauf wurde die Lösung im Vakuum (40—50°) zum Syrup eingedampft, der bald krystallin erstarrte. Aus wenig Benzol krystallisiert das Amid leicht aus. Smp. 115—116°.

0,01109 gr Subst. gaben 0,586 cm³ N₂ (18°, 715 mm)

C₁₁H₂₁O₅N Ber. N 5,66% Gef. N 5,83%

Abbau des Tetramethyl-chinasäure-amids mit Brom und Alkali.

3,66 gr Tetramethyl-chinasäure-amid wurden in wenig eiskaltem Wasser gelöst, 2,5 gr Brom und 29,6 cm³ n. KOH zugesetzt; die Mischung wurde unter häufigem Umschütteln eine halbe Stunde bei Zimmertemperatur aufbewahrt. Dann haben wir sie bei 40° im Vakuum zur Trockne gebracht, den Rückstand mit Äther extrahiert und das nach dem Verdampfen des Äthers zurückbleibende Öl der Vakuumdestillation unterworfen. Bei 12 mm Druck wurden Fraktionen mit den Sdp. 116—120°, 120—150°, 150—200° aufgefangen.

Namentlich in der tiefst-siedenden, in geringerer Menge auch in der zweiten Fraktion schieden sich nach einigem Stehen Krystalle ab, die abgepresst und aus Alkohol umkrystallisiert wurden. Ihre Menge ist gering. Smp. 54°.

0,007360 gr Subst. gaben 0,01877 gr CO₂ und 0,00482 gr H₂O.

C₈H₁₀O₂ Ber. C 69,56 H 7,24%

Gef. „ 69,57 „ 7,32%

Somit liegt Hydrochinon-dimethyläther vor.

Die zwischen 150—200° überdestillierten Anteile nahmen wir in Natronlauge auf, schüttelten die alkalische Lösung mit Äther aus, machten sie hierauf mit Schwefelsäure wieder sauer und extrahierten nun wieder mit Äther. Dieser letzte Ätherextrakt hinterliess nach dem Verdunsten ein Öl, das im Exsiccator bald krystallin erstarrte. Die Verbindung konnte der geringen Menge wegen nicht vollkommen gereinigt werden, doch lassen ihre Eigenschaften (Reduktion einer Silberlösung in der Wärme, mit Ferrichlorid brauner Niederschlag, Smp. 49° statt

53^o) es nicht zweifelhaft scheinen, dass in ihr noch nicht ganz reiner Hydrochinon-monomethyläther vorliegt. (Gef. C. 66,0, H 6,6, OCH₃ 23,0% statt C 67,7, H 6,45, OCH₃ 25,0%).

Diaceton-chinasäure-amid (Formel V).

Chinasäure-amid haben wir nach der Vorschrift von G. Knöpfer¹⁾ aus Chinasäure-äthylester und alkoholischem Ammoniak bereitet. Die für die Verbindung angegebenen Eigenschaften können wir im allgemeinen bestätigen. Einzig den Schmelzpunkt fanden wir etwas höher, 141—142^o statt 132^o.

6 gr Chinasäure-amid wurden mit 200 cm³ absolut trockenem Aceton, das 1% Chlorwasserstoff enthielt, übergossen und zwei Tage geschüttelt. Hierbei löste sich ein beträchtlicher Anteil des Amids auf. Die filtrierte Flüssigkeit wurde zur Entfernung des Chlorwasserstoffs mit überschüssigem Bleicarbonat einige Stunden geschüttelt, hierauf filtriert und im Vakuum bei 35^o zum dicken Syrup eingengt. Letzteren digerierte man bei gewöhnlicher Temperatur mit Essigester, wobei sich ein grosser Teil löste. Die Lösung wurde auf einmal in die sechsfache Menge Ligroin gegossen. Hierbei schied sich wieder Öl ab. Von diesem giesst man die Essigester-Ligroinlösung ab, filtriert schnell und lässt sie in offener Krystallisierschale stehen. Hierbei krystallisiert das Diaceton-chinasäure-amid bald in prachtvollen Nadeln aus. — Das Öl wird erneut in Essigester gelöst, die Lösung mit 5 Volumina Ligroin versetzt, von ausgeschiedenem Öl abfiltriert, wonach beim Stehen bald weitere Krystallisationen des Diaceton-chinasäure-amids erfolgen. Eine dritte, analoge Behandlung des Ölrückstandes vermehrte die Ausbeute auf 1,5 gr analysenreines Produkt.

Smp. 155^o. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Essigester, etwas schwerer löslich in Äther, noch schwerer in Benzol, sehr wenig in Ligroin.

0,009680 gr Subst. gaben 0,02055 gr CO₂ und 0,00684 gr H₂O.

| | | |
|--|--------------|---------|
| C ₁₃ H ₂₁ O ₅ N | Ber. C 57,56 | H 7,74% |
| | Gef. „ 57,90 | „ 7,90% |

0,2087 gr, in 6,4634 gr abs. Alkohol gelöst. l = 0,5 dm. d = 0,80

$\alpha_D^{18} = -0,35^o$. Daher $[\alpha]_D^{18} = -27,1^o$.

Monoaceton-chinasäure-amid (Formel VI).

2 gr Aceton-chinid werden in 15 cm³ absolutem Alkohol gelöst; die Flüssigkeit wird unter guter Kühlung mit Ammoniak gesättigt. Man lässt 3 Tage bei Zimmertemperatur stehen und verdampft hierauf das Lösungsmittel im Vakuum (35^o). Der Rückstand krystallisiert aus Essigester in weichen, weissen Nadelchen, die das reine Mono-aceton-chinasäure-amid repräsentieren.

¹⁾ Arch. Pharm. 245, 77 (1907).

Die getrocknete Substanz schmilzt bei 141^o, ist leicht löslich in Wasser, Alkohol und Essigester, weniger gut in Äther, noch weniger in Benzol und Ligroin.

0,009070 gr Subst. gaben 0,01729 gr CO₂ und 0,00617 gr H₂O
 0,008780 gr Subst. gaben 0,01665 gr CO₂ und 0,005955 gr H₂O
 C₁₀H₁₇O₅N Ber. C 51,94 H 7,41%
 Gef. „ 51,96; 51,73 „ 7,62; 7,59%

0,2134 gr drehten in 6,4874 gr Lösung (Alkohol) (l = 0,5 dm) - 0,67°. (d = 0,8; t = 18°).
 $[\alpha]_D^{18} = -50,92^{\circ}$

Beeinflussung der Leitfähigkeit von Borsäurelösung durch Monoaceton-chinasäure-amid:

Konzentration der Borsäurelösung: 1/6 Mol. im l.

Konzentration der Monoaceton-chinasäure-amidlösung: 1/60 Mol. im l.

| | $\lambda_{\text{Korr.}}^1)$ |
|---|-----------------------------|
| Borsäurelösung | 7,4 × 10 ⁻⁶ |
| Lösung von Monoaceton-chinasäure-amid | 25,9 × 10 ⁻⁶ |
| Mischung | 30,2 × 10 ⁻⁶ |

Die Mischung leitet somit etwas weniger gut als der Summe der Leitfähigkeiten beider Lösungen entsprechen würde.

Überführung des Monoaceton-chinasäure-amids in Diaceton-chinasäure-amid.

2,6 gr Aceton-chinasäure-amid wurden mit 100 cm³ 1% Chlorwasserstoff enthaltendem Aceton in derselben Weise behandelt, wie es in der Darstellungsvorschrift für Diaceton-chinasäure-amid aus Chinasäure-amid oben beschrieben wurde. Auch die Aufarbeitung und Isolierung des gebildeten Diaceton-chinasäure-amids geschah in gleicher Art.

Smp. 155^o. Das Produkt stimmt in allen Eigenschaften mit dem aus Chinasäure-amid direkt erhaltenen Diaceton-chinasäure-amid überein. Mischschmelzpunkt 155^o.

0,0613 gr Substanz in 5,9826 gr Lösungsmittel (Alkohol)
 l = 0,5 dm.; d = 0,8; $\alpha_D = -0,113^{\circ}$; $[\alpha]_D = -27,5^{\circ}$.

Zürich, Chemisches Laboratorium der Universität.

¹⁾ $\lambda_{\text{Wasser}} = 3,9 \times 10^{-6}$.

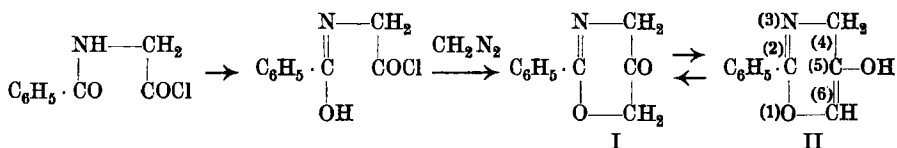
Zur Kenntnis der Aminosäuren¹⁾.
Einwirkung von Diazomethan auf Hippursäure-chlorid

von P. Karrer und Rose Widmer.

(17. II. 25.)

Lässt man auf Hippursäure-chlorid, das in Äther suspendiert ist, eine absolut ätherische Diazomethanlösung, die weder Feuchtigkeit noch Alkohol enthalten darf, einwirken, so bildet sich in fast quantitativer Ausbeute eine Verbindung, der die Zusammensetzung $C_{10}H_9O_2N$ zukommt²⁾. Sie ist monomolekular (Mol.-Gew. in Bromoform 170, berechnet 175), krystallisiert sehr leicht (Smp. 91°), reagiert in Wasser sehr schwach sauer, und verbraucht auch bei der Titration unter Benutzung von Phenolphthalein als Indikator Lauge, jedoch nur eine ca. $\frac{1}{2}$ Mol. entsprechende Menge; auch ist der Umschlag unscharf.

Dieses ganze Verhalten liesse sich am ungezwungensten durch Formel I bzw. die tautomere Formel II erklären, welche die eines Phenyl-oxy-dihydro-metoxazins ist. Die Bildung einer solchen Substanz aus Hippursäure-chlorid und Diazomethan scheint leicht verständlich.



Der schwach saure Charakter des Phenyl-oxy-dihydro-metoxazins ergibt sich aus seiner phenol-ähnlichen Natur.

Unsere Verbindung teilt auch mit anderen Metoxazinderivaten die ausserordentliche Säureempfindlichkeit³⁾. Die kleinsten Mengen Mineralsäuren genügen, den Körper zu spalten, so dass es überhaupt nicht möglich ist, ihn aus der alkalischen Lösung unverändert zu regenerieren. Fügt man zu der Aufschlammung der Verbindung in wenig Wasser 4 Tropfen Bromwasserstoffsäure, so tritt die Aufspaltung so energisch ein, dass sich die Flüssigkeit erhitzt.

Das Produkt der Aufspaltung ist aber ein recht merkwürdiges, nämlich Hippursäure. Wenn man unserem Körper die Metoxazin-formel belassen will, so muss man also annehmen, dass die durch Säuren bewirkte Aufspaltung des Metoxazinringes mit der Lösung einer Kohlen-

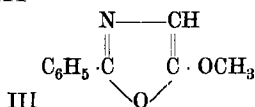
¹⁾ Vergl. Helv. **6**, 1108 (1923); **7**, 763, 1062 (1924).

²⁾ Über die Einwirkung von Diazomethan auf einfache Säurechloride haben früher M. Nierenstein und Mitarbeiter und H. Staudinger gearbeitet.

³⁾ Gabriel, *Elfeldt*, B. **24**, 3213 (1891); *Rehländer*, B. **27**, 2157 (1894); *Gabriel*, A. **409**, 305 (1915).

stoff-Kohlenstoff-Bindung (zwischen 5 und 6) verbunden ist. Eine solche Reaktion ist nicht leicht verständlich.

Trotzdem sind wir der Meinung, dass die vorgeschlagene Metoxazin-formel die einzige ist, die man auf Grund der Analyse, der Molekulargewichtsbestimmung, der schwach sauren Natur und der Aufspaltung zu Hippursäure in Erwägung ziehen kann. Denn die auch noch diskutabile Oxazolformel III



scheidet sicher aus. Verbindungen dieser Art haben *P. Karrer* und *Ch. Gränacher*¹⁾ in grosser Zahl hergestellt. Deren Eigenschaften sind vollkommen andere. Sie sind schwache Basen, liefern Salze und sind zudem bei gewöhnlicher Temperatur flüssig.

Dass tatsächlich ein C-Atom bei der Säureeinwirkung auf unser Metoxazin abgelöst wird, kann man daran erkennen, dass sich im Destillat der sauren Flüssigkeit etwas Formaldehyd nachweisen lässt.

Das Phenyl-oxy-dihydro-metoxazin bietet ein neues Beispiel eines Ringsystems²⁾, das sich ungemein leicht, schon durch Säurespuren, in eine Acylaminosäure verwandelt. Es besteht somit die Möglichkeit — wenn auch heute jeder konkrete Anhaltspunkt dafür fehlt — dass auch derartige Verbindungstypen im Eiweiss vorkommen: sehr geringe Mengen H-Ionen müssten sie bereits zu den Polypeptiden aufspalten.

Wir beabsichtigen, die Untersuchung fortzusetzen.

Experimentelles.

8,5 gr Hippursäure-chlorid wurden in absolutem Äther aufgeschlämmt und dazu eine aus 15 cm³ Nitroso-methylurethan bereitete ätherische Diazomethanlösung, die weder Spuren von Wasser noch Alkohol enthalten darf (gute Rektifizierung mit hoher Fraktionierkolonne), versetzt. Unter starker Stickstoffentwicklung geht die Substanz in Lösung. Nach Beendigung der Reaktion wird der Äther im Vakuum (30° nicht überschreiten) abdestilliert, wobei ein kristallisierter Rückstand von fast reinem Phenyl-oxy-dihydro-metoxazin (7,8 gr) zurückbleibt. Die Verbindung wird in Äther gelöst, durch kurzes Schütteln der Flüssigkeit mit Kohle entfärbt, und durch starke Abkühlung des Äthers zur Krystallisation gebracht. Unter dem Mikroskop erscheinen die Krystalle als Säulen und dicke Prismen.

Smp. 91°. Die Verbindung ist löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, sehr wenig in Wasser und Ligroin.

¹⁾ Helv. 7, 763 (1924).

²⁾ Über ähnlich säureempfindliche Anhydride von Aminosäuren und Aminosäurederivaten siehe *P. Karrer, Ch. Gränacher* und *A. Schlosser*, Helv. 6, 1108 (1923); *P. Karrer* und *Ch. Gränacher*, Helv. 7, 763 (1924).

0,008630 gr Subst. gaben 0,021770 gr CO₂ und 0,003795 gr H₂O
 0,3840 gr Subst., 63,4874 gr Bromoform, Schmelzpunktsdepression 0,515°

C₁₀H₉O₂N Ber. C 68,57 H 5,14% Mol.-Gew. 175
 Gef. „ 68,80 „ 4,92% Mol.-Gew. 170

2,5 gr Metoxazinverbindung wurden mit 10 cm³ H₂O erhitzt, dann auf etwa 40° abgekühlt und 4 Tropfen Bromwasserstoffsäure zugesetzt. Hierbei beobachtet man als Folge der Aufspaltung des Metoxazins starke Erwärmung. Man fügte dann noch so viel Wasser hinzu, dass beim Aufkochen klare Lösung eintrat, und filtrierte heiss. Beim Erkalten krystallisierte Hippursäure aus. (Smp. 188°, Mischschmelzpunkt mit Hippursäure 188°).

Gef. C 60,5 H 5,2%
 Ber. „ 60,33 „ 5,02%

Auch wenn man Phenyl-oxy-dihydro-metoxazin in Alkali löst und diese Lösung ansäuert, fällt Hippursäure aus. Die von Hippursäure befreite Flüssigkeit gibt ein Destillat, das in den ersten Anteilen etwas Formaldehyd enthält. (Nachgewiesen durch Reduktionswirkung auf ammoniakalische Silbernitratlösung und Rotfärbung von Morphin-Schwefelsäure.)

Zürich, Chemisches Institut der Universität.

Zur Kenntnis der Anhydride acylierter Aminosäuren

von P. Karrer, E. Miyamichi, H. C. Storm und Rose Widmer.

(18. II. 25.)

In einer Arbeit des einen von uns mit *Ch. Gränacher*¹⁾ ist gezeigt worden, dass die Ester mancher acylierter Aminosäuren durch Phosphor-pentachlorid in substituierte Oxazolderivate übergeführt werden, ein Vorgang, der eine besondere Art von Anhydrisierung solcher Aminosäurederivate darstellt. Es wurde auch bereits erwähnt, dass sich Phosphor-pentoxyd zur Wasserabspaltung ebenfalls eignet.

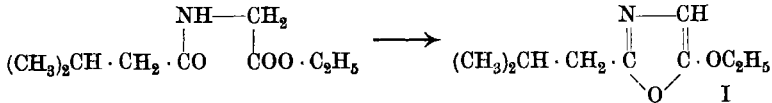
Die vorliegende Untersuchung sollte zunächst einmal zeigen, ob und in welcher Weise die Fähigkeit der Acylaminosäure-ester, in Oxazole überzugehen, durch die Natur des Acylrestes modifiziert wird. Zu diesem Zweck haben wir²⁾

| | |
|---------------------------------|---|
| Palmityl-glykokoll-äthylester | C ₁₅ H ₃₁ CO · NH · CH ₂ · COO · C ₂ H ₅ |
| Lauryl-glykokoll-äthylester | C ₁₁ H ₂₃ CO · NH · CH ₂ · COO · C ₂ H ₅ |
| Capryl-glykokoll-äthylester | C ₇ H ₁₅ CO · NH · CH ₂ · COO · C ₂ H ₅ |
| Capronyl-glykokoll-äthylester | C ₅ H ₁₁ CO · NH · CH ₂ · COO · C ₂ H ₅ |
| Isovaleryl-glykokoll-äthylester | C ₄ H ₉ CO · NH · CH ₂ · COO · C ₂ H ₅ |

¹⁾ Helv. 7, 763 (1924).

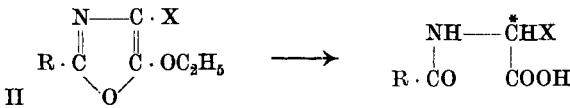
²⁾ Bearbeitet von E. Miyamichi.

der Einwirkung von Phosphor-pentachlorid und von -pentoxyd unterworfen, und dabei festgestellt, dass die ersten drei Acylderivate gar kein Oxazol ergaben, Capronyl-glykokoll-äthylester vielleicht in Spuren, deren Menge aber zur Isolierung in reiner Form nicht ausreichten; erst Isovaleryl-glykokoll-äthylester wird in befriedigender Ausbeute zu dem 2-Isobutyl-5-äthoxy-oxazol (I) anhydriert:

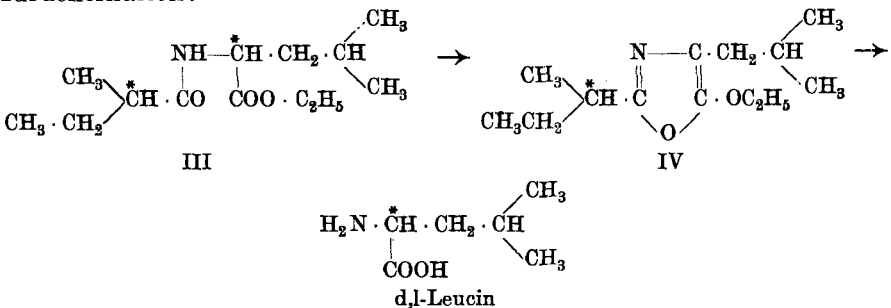


Wenn wir hierzu die früher gewonnene Erfahrung fügen, dass Acetyl-glykokoll-äthylester sehr leicht in das 2-Methyl-5-äthoxy-oxazol übergeht, so darf aus diesen Ergebnissen geschlossen werden, dass sich unter den gewählten Reaktionsbedingungen der Ringschluss der acylierten Aminosäure-ester um so leichter vollzieht, je niedriger die Fettsäure ist, welche am Aufbau des acylierten Esters beteiligt ist. Benzoyl-glykokoll-äthylester ist dem Ringschluss ebenfalls sehr leicht zugänglich¹⁾. Die bisherigen Erfahrungen an Estern anderer Aminosäuren widersprechen den eben geschilderten nicht.

Bei der hydrolytischen Aufspaltung eines Oxazols der Formel II



bildet sich eine Aminosäure mit asymmetrischem C-Atom zurück (mit * bezeichnet). Es war daher von Interesse, zu untersuchen, ob die Aufspaltung asymmetrisch verläuft, wenn der Substituent R selber optisch aktiv ist. Zu diesem Zweck wurde aus d-Methyl-äthyllessigsäure (die allerdings optisch nicht ganz rein, mit $[\alpha]_D = +12,6^\circ$ statt $+17,5^\circ$ zur Anwendung gebracht werden musste) und l-Leucin optisch aktiver d-Methyl-äthyl-acetyl-l-leucin-äthylester III hergestellt, dieser in das Oxazol IV verwandelt und letzteres durch starke Salzsäure vollkommen verseift²⁾. Dabei wurde ein optisch inaktives Leucin zurückerhalten:



1) P. Karrer und Ch. Gränacher, l. c.

2) Bearbeitet von Rose Widmer.

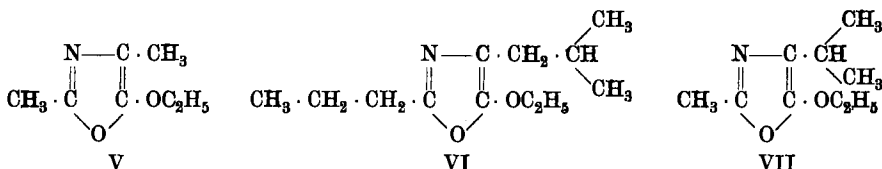
In dem hier untersuchten Beispiel wird unter den angewandten Bedingungen der Oxazolring somit nicht asymmetrisch aufgespalten; dabei bleibt aber natürlicherweise die Möglichkeit bestehen, dass unter anderen Versuchsbedingungen oder bei anderen asymmetrisch gebauten Oxazolen der Reaktionsverlauf ein anderer ist.

An neuen Oxazolderivaten wurden weiter hergestellt:

2,4-Dimethyl-5-äthoxy-oxazol (V)¹⁾ aus Acetyl-alanin-äthylester

2-Propyl-4-isobutyl-5-äthoxy-oxazol (VI)²⁾ aus Butyryl-leucin-äthylester

2-Methyl-4-isopropyl-5-äthoxy-oxazol (VII)²⁾ aus Acetyl-valin-äthylester



Experimentelles.

Palmityl-glykokoll-äthylester³⁾, aus 10 gr Glykokoll-äthylester und 13,7 gr Palmitinsäurechlorid in abs. Äther. Umkrystallisation aus Äther. Lange, weisse Krystallnadeln. Smp. 80°.

0,00887 gr Subst. gaben 0,02229 gr CO₂ und 0,00894 gr H₂O

0,00708 gr Subst. gaben 0,27 cm³ N₂ (17°, 725 mm)

C₂₀H₃₉O₃N Ber. C 70,31 H 11,51 N 4,10%

Gef. „ 70,12 „ 11,53 „ 4,24%

Lauryl-glykokoll-äthylester aus 10 gr Glykokoll-äthylester in 200 cm³ wasserfreiem Äther und 11 gr Laurinsäurechlorid. Zum Auflösen des Lauryl-glykokoll-äthylesters wird die Flüssigkeit nach eingetretener Reaktion erwärmt, von ausgefallenem Glykokoll-esterchlorhydrat abfiltriert, und eingeeengt. Lauryl-glykokoll-äthylester wird durch Umkrystallisieren aus Äther gereinigt. Smp. 62°.

0,00883 gr Subst. gaben 0,02185 gr CO₂ und 0,00838 gr H₂O

0,0063 gr Subst. gaben 0,29 cm³ N₂ (17°, 731 mm)

C₁₆H₃₁O₃N Ber. C 67,31 H 10,95 N 4,91%

Gef. „ 67,45 „ 10,65 „ 5,12%

Capryl-glykokoll-äthylester, aus 15 gr Glykokoll-äthylester und 12 gr Caprylsäurechlorid in absolutem Äther, unter Kühlung. Nach dem Abnutschen des auskrystallisierten Glykokoll-esterchlorhydrates wird die Ätherlösung verdampft und der Rückstand im Vakuum fraktioniert. Sdp. bei 11 mm 189°, Smp. 32°.

0,00363 gr Subst. gaben 0,00839 gr CO₂ und 0,00331 gr H₂O

0,0069 gr Subst. gaben 0,39 cm³ N₂ (18°, 731 mm)

C₁₂H₂₃O₃N Ber. C 62,83 H 10,12 N 6,11%

Gef. „ 63,04 „ 10,19 „ 6,40%

¹⁾ Dargestellt von *E. Miyamichi*.

²⁾ Dargestellt von *H. C. Storm*.

³⁾ Dargestellt nach *E. Abderhalden* und *Funk*, Z. physiol. Ch. **65**, 61 (1910).

Capronyl-glykokoll-äthylester, analog dargestellt wie die vorbeschriebene Verbindung aus 15 gr Glykokoll-äthylester und 9,7 gr Capronsäurechlorid. Sdp. unter 11 mm bei 171°.

0,0085 gr Subst. gaben 0,01879 gr CO₂ und 0,00702 gr H₂O
 0,00911 gr Subst. gaben 0,59 cm³ N₂ (17°, 730 mm)
 C₁₀H₁₈O₃N Ber. C 59,65 H 9,53 N 6,96%
 Gef. „ 60,26 „ 9,25 „ 7,06%

Isovaleryl-glykokoll-äthylester, dargestellt wie die vorhergehenden Verbindungen aus 22 gr Glykokoll-äthylester und 13 gr Isovaleriansäurechlorid in Äther. Sdp. bei 11 mm 154°.

0,00626 gr Subst. gaben 0,01325 gr CO₂ und 0,00499 gr H₂O
 0,00523 gr Subst. gaben 0,355 cm³ N₂ (18°, 725 mm)
 C₈H₁₇O₃N Ber. C 57,71 H 9,16 N 7,48%
 Gef. „ 57,73 „ 8,91 „ 7,60%

2-Isobutyl-5-äthoxy-oxazol. (Formel I.)

5 gr Isovaleryl-glykokoll-äthylester werden in 20 cm³ wasserfreiem Chloroform gelöst, und 5,6 gr Phosphorpentachlorid zugefügt, wobei sich der Umsatz unter starker Chlorwasserstoffentwicklung vollzieht. Man erwärmt noch 5 Minuten auf dem Wasserbad, lässt erkalten, und trägt die Reaktionsmasse hernach unter starker Kühlung in überschüssige, starke Natronlauge ein. Die alkalische Flüssigkeit wird mehrmals mit Äther ausgeschüttelt, der Ätherextrakt verdampft und der Rückstand im Vakuum fraktioniert. Das Oxazol destilliert unter 11 mm bei 96—97° über. Farblose, pyridinähnlich riechende Flüssigkeit.

0,00634 gr Subst. gaben 0,01485 gr CO₂ und 0,00502 gr H₂O
 0,00523 gr Subst. gaben 0,395 gr N₂ (18°, 726 mm)
 C₉H₁₅O₂N Ber. C 63,86 H 8,94 N 8,28%
 Gef. „ 63,87 „ 8,91 „ 8,45%

2,4-Dimethyl-5-äthoxy-oxazol. (Formel V.)

Zur Darstellung des Acetyl-alanin-äthylesters wurde 1 Mol. Alanin-äthylester-hydrochlorid mit 2 Mol. Essigsäure-anhydrid und 3 Mol. pulverisiertem, geschmolzenem Natriumacetat 1 Stunde auf dem Wasserbad erwärmt. Hierauf zersetzte man mit Eiswasser und schüttelte mit Äther aus; der Ätherauszug wird mit Natriumbicarbonatlösung säurefrei gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und schliesslich destilliert. Bei 135° (12 mm Druck) geht Acetyl-alanin-äthylester über, der in der Vorlage schnell erstarrt. Smp. 38—39°.

0,00743 gr Subst. gaben 0,01440 gr CO₂ und 0,00536 gr H₂O
 C₇H₁₃O₃N Ber. C 52,77 H 8,25%
 Gef. „ 52,85 „ 8,07%

Für die Darstellung des 2,4-Dimethyl-5-äthoxy-oxazols löst man 6 gr Acetyl-alanin-äthylester in 20 cm³ wasserfreiem Chloroform, fügt 7,8 gr Phosphorpentachlorid dazu und erwärmt 5 Minuten auf dem Wasserbad. Die Flüssigkeit wird jetzt unter guter Kühlung langsam in starke, überschüssige Natronlauge eingetragen, die Flüssigkeit

mehrmals mit Äther ausgezogen und die Ätherextrakte nach dem Trocknen im Vakuum fraktioniert. Das Oxazol destilliert unter 12 mm bei 60°. Farblose, pyridinartig riechende Flüssigkeit.

0,01044 gr Subst. gaben 0,02268 gr CO₂ und 0,00758 gr H₂O
 0,00848 gr Subst. gaben 0,771 cm³ N₂ (21°, 723 mm)
 C₇H₁₁O₂N Ber. C 59,54 H 7,86 N 9,92%
 Gef. „ 59,25 „ 8,06 „ 10,03%

Das Pikrat des 2,4-Dimethyl-5-äthoxy-oxazols, in Äther dargestellt und aus Alkohol wiederholt umkrystallisiert, schmilzt bei 76°.

2-Propyl-4-isobutyl-5-äthoxy-oxazol. (Formel VI.)

Butyryl-leucin-äthylester haben wir durch einstündiges Erhitzen von 45 gr l-Leucin-äthylester mit 70 gr Buttersäure-anhydrid (Wasserbad) bereitet. Hernach wird im Hochvakuum fraktioniert. Nach grösserem Vorlauf (Buttersäure und deren Anhydrid) ging bei 126—127° Butyryl-leucinester über (etwa 1 mm Druck). Ausbeute 44 gr.

0,01486 gr Subst. gaben 0,03425 gr CO₂ und 0,01332 gr H₂O
 0,01516 gr Subst. gaben 0,825 cm³ N₂ (19°, 728 mm)
 C₁₂H₂₃O₃N Ber. C 62,83 H 10,11 N 6,11%
 Gef. „ 62,86 „ 9,96 „ 6,05%

Das 2-Propyl-4-isobutyl-5-äthoxy-oxazol kann aus diesem Ester in ähnlicher Art gewonnen werden wie die vorherbeschriebene Verbindung. Eventuell empfiehlt sich Reinigung über das allerdings ölige, aber durch Ligroin fällbare Pikrat. Das Oxazol siedet unter 11 mm bei 109—112°. Farblose Flüssigkeit.

0,01105 gr Subst. gaben 0,02749 gr CO₂ und 0,009825 gr H₂O
 0,01062 gr Subst. gaben 0,67 cm³ N₂ (20°, 722 mm)
 C₁₂H₂₁O₂N Ber. C 68,19 H 10,02 N 6,63%
 Gef. „ 67,86 „ 9,95 „ 6,79%

2-Methyl-4-isopropyl-5-äthoxy-oxazol. (Formel VII.)

Acetyl-valin-äthylester wurde aus 30 gr Valin-äthylester, 17 gr Essigsäure-anhydrid und 14 gr geschmolzenem Natriumacetat, die man 1 Stunde lang zusammen auf dem Wasserbad erhitze, dargestellt. Man zersetzt durch Eis, macht mit Natronlauge eben alkalisch und äthert aus. Der getrocknete Ätherauszug hinterlässt nach dem Eindunsten des Äthers ein Öl, das im Vakuum fraktioniert wurde. Unter 2 mm Druck ging Acetyl-valin-äthylester bei 99° über.

0,01340 gr Subst. gaben 0,02820 gr CO₂ und 0,011011 gr H₂O
 0,01448 gr Subst. gaben 1,02 cm³ N₂ (19,8°, 729 mm)
 C₉H₁₇O₃N Ber. C 57,71 H 9,15 N 7,48%
 Gef. „ 57,39 „ 9,13 „ 7,66%

Das Oxazol, auf die übliche Weise dargestellt (aus 8 gr Acetyl-valinester und 9 gr Phosphorpentachlorid in trockenem Chloroform) destilliert unter 11 mm bei 62°.

0,00885 gr Subst. gaben 0,02072 gr CO₂ und 0,00726 gr H₂O
 0,01078 gr Subst. gaben 0,82 cm³ N₂ (23°, 719 mm)
 C₉H₁₅O₂N Ber. C 63,87 H 8,94 N 8,28%
 Gef. „ 63,85 „ 9,11 „ 8,30%

Das Pikrat des 2-Methyl-4-isopropyl-5-äthoxy-oxazols, in Äther erzeugt und aus Alkohol umkrystallisiert, bildet tafelige Krystalle und schmilzt bei 85°.

Optisch aktives 2-(Secundär-isobutyl)-4-isobutyl-5-äthoxy-oxazol.

d-Methyl-äthyl-essigsäure wurde durch Spaltung des Brucinsalzes¹⁾ dargestellt. Die zu den weiteren Umsetzungen benutzte Säure war nicht optisch rein; ihre spez. Drehung betrug 12,6° (statt 17,5°).

Aus der Säure stellten wir das Chlorid mittels Thionylchlorid her. Es destilliert unter gewöhnlichem Druck bei 112°.

2 Mol. l-Leucin-äthylester, in der doppelten Gewichtsmenge wasserfreiem Äther gelöst, werden mit 1 Mol. d-Methyl-äthyl-essigsäurechlorid unter starker Kühlung versetzt. Dabei scheidet sich sogleich Leucin-äthylester-chlorhydrat aus. Dieses wird abgetrennt, die Äther-Flüssigkeit mit so viel sehr verdünnter wässriger Salzsäure ausgeschüttelt, dass die wässrige Schicht sauer reagiert, der Äther hierauf verdunstet und das zurückbleibende Öl im Vakuum destilliert. (Methyl-äthyl-acetyl)-leucinäthylester destillierte als farbloses Öl bei 132—133° über. (2 mm Druck.)

0,00970 gr Subst. gaben 0,54 cm³ N₂ (18°, 726 mm)
 C₁₃H₂₅O₃N Ber. N 5,76 Gef. N 6,07%

Zur Bereitung des Oxazols löst man den vorbeschriebenen Ester (1 Mol.) in der fünffachen Gewichtsmenge trockenem Chloroform, gibt 1 Mol. Phosphorpentachlorid dazu und erwärmt 3 Minuten auf dem Wasserbad. Dann giesst man die Flüssigkeit langsam in eine Mischung von Natronlauge und Eisstücken, wobei darauf zu achten ist, dass die Reaktion stets alkalisch bleibt. Nun zieht man das entstandene Oxazol mit Äther aus, trocknet den Extrakt und destilliert das nach dem Verjagen des Äthers zurückbleibende Öl im Vakuum. Bei 112° (10 mm Druck) destilliert das 2-(Secundär-isobutyl)-4-isobutyl-5-äthoxy-oxazol über.

0,00812 gr Subst. gaben 0,020610 gr CO₂ und 0,00741 gr H₂O
 0,009070 gr Subst. gaben 0,52 cm³ N₂ (19°, 717 mm)
 C₁₃H₂₅O₂N Ber. C 69,33 H 10,2 N 6,22%
 Gef. „ 69,24 „ 10,21 „ 6,32%

Das Pikrat dieses Oxazols konnte nur flüssig erhalten werden.

Dieses Oxazol ist gegen Säuren bedeutend widerstandsfähiger als manche andere, früher beschriebene Körper dieser Gruppe. Es ist beabsichtigt, die ganze Verbindungsklasse nach dieser Richtung noch genauer zu vergleichen.

Um das optisch aktive Oxazol bis zum Leucin abzubauen, haben wir 2 gr mit 10 cm³ Wasser und 5 cm³ konz. Salzsäure 20 Stunden gekocht. Hierauf dampften wir die Flüssigkeit zur Trockene ein,

¹⁾ O. Schütz und W. Marckwald, B. 29, 52 (1896).

nahmen den Rückstand in wenig Wasser auf und neutralisierten mit Bicarbonat. Dabei schied sich Leucin aus, das aus Wasser umkrystallisiert wurde. Es erwies sich als inaktiv (geprüft in salzsaurer Lösung).

2-Phenyl-5-äthoxy-oxazol aus Hippursäure-äthylester und Phosphor-pentoxyd.

10-gr Hippursäure-äthylester wurden mit 50 gr Phosphorpentoxyd gut vermischt, und unter Feuchtigkeitsausschluss 3 bis 4 Stunden auf dem Wasserbad erhitzt. Die Reaktionsmasse erstarrt dabei zu einer steinharten Masse. Nach dem Erkalten wird der Kolben zerschlagen, und das zerkleinerte Gemisch in kleinen Portionen in eisgekühlte verd. Natronlauge eingetragen, worin es sich rasch auflöst. Ein Öl scheidet sich ab. Dieses wird ausgeäthert, die Ätherlösung getrocknet und verdampft. Der im Vakuum fraktionierte Rückstand destilliert bei 12 mm Druck in der Hauptmenge bei 150—152° über, und stimmt in allen Eigenschaften mit dem beschriebenen¹⁾ 2-Phenyl-5-äthoxy-oxazol überein. Ausbeute 3—4 gr.

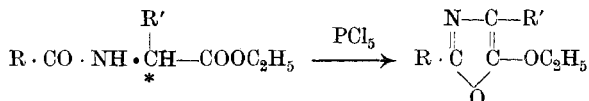
Zürich, Chemisches Laboratorium der Universität.

Über Anhydride von Aminosäurederivaten

von **Ch. Gränacher.**

(18. II. 25.)

In Arbeiten von *P. Karrer* und mir²⁾ ist an einer Reihe von Beispielen gezeigt worden, dass bestimmte acylierte Aminosäure-ester unter dem Einfluss von Phosphorpentachlorid in Anhydridformen übergehen, die als Oxazolderivate aufzufassen sind:



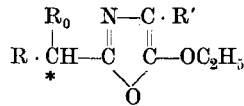
Diese Verbindungstypen zeichnen sich durch ihre grosse Unbeständigkeit gegenüber Säuren aus, indem sie durch dieselben glatt wieder zu acylierten Aminosäuren aufgespalten werden. Es ist schon früher bemerkt worden, dass die Anhydrisierung oft vorteilhaft auch mit Phosphorpentoxyd durchgeführt werden kann, wofür als typisches Beispiel die unten beschriebene Anhydrisierung des Campholyl-leucinesters dienen möge.

¹⁾ Helv. 7, 772 (1924).

²⁾ Helv. 7, 763 (1924).

Da es nicht ausgeschlossen erschien, dass auch im natürlichen Eiweiss derartige Ringsysteme enthalten sein könnten, die durch Anhydrierung aus Polypeptidketten entstanden sind, hat sich zunächst u. a. auch das Problem ergeben, zu untersuchen, in welcher Weise sich die Aktivität einer Aminosäure mit asymmetrischen Kohlenstoffatom verändert, wenn durch Anhydrierung dieselbe an einer derartigen Ringbildung teilgenommen hat.

Durch den Ringschluss verschwindet das asymmetrische Kohlenstoffatom der Aminosäure, durch Ringöffnung entsteht es wieder. Denkt man sich nun die Aminosäure nicht durch eine einfache inaktive Säure acyliert, sondern durch eine optisch aktive, wie es in einer natürlichen Polypeptidkette der Fall ist, so ergibt sich bei der Anhydrierung trotz Verschwindens des einen asymmetrischen Kohlenstoffatoms ein optisch aktives Oxazolderivat vom Typus

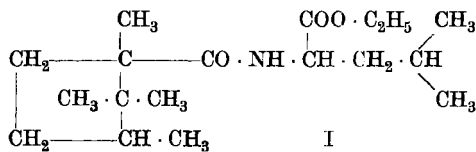


und es fragt sich nun, ob die durch Spaltung neu entstehende Aminosäure — entsprechend einer asymmetrischen Synthese — in der optisch aktiven Form entsteht, oder ob die Spaltung symmetrisch verläuft, d. h. das Acylderivat der inaktiven Aminosäure entsteht.

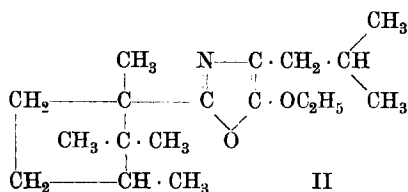
Folgende Untersuchung hatte als Ziel, das Verhalten eines derartigen optisch aktiven Oxazolderivates bei der Spaltung aufzuklären, wobei sich herausgestellt hat, dass die neu entstehende Aminosäure inaktiv ist. Damit ist aber nicht ausgeschlossen, dass in anderen Fällen die Spaltung der Oxazolderivate doch asymmetrisch verlaufen kann.

Weitere Untersuchungen in dieser Gruppe haben gezeigt, dass sich nicht irgendwelche Acylderivate von Aminosäure-estern nach den bis jetzt bekannten Methoden in Oxazolderivate überführen lassen, sondern dass bei einer ganzen Anzahl untersuchter Säurederivate aus noch nicht genau bekannten Gründen das erwartete Oxazolderivat nicht isoliert werden konnte.

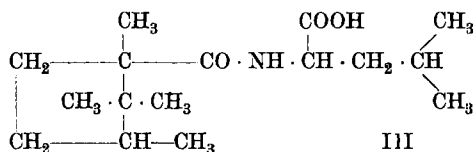
Als geeignete aktive Säure zur Einführung in ein Aminosäure-ester mit asymmetrischem Kohlenstoffatom haben wir die d-Camphol-säure gefunden, als Aminosäure-ester den l-Leucinester gewählt. Mit Hilfe des Säurechlorides haben wir den gut krystallisierenden, festen d-Campholyl-l-leucinester hergestellt,



und daraus durch Einwirkung von Phosphorpentoxyd das d-2-Tetramethyl-cyclopentyl-4-isobutyl-5-äthoxy-oxazol gewonnen:



Diese Verbindung ist ein wohldefiniertes, im Vakuum unzersetzt destillierendes Öl, dessen basischer Charakter aber so abgeschwächt ist, dass es sich in Säuren nicht löst. Es ist stark rechtsdrehend. Durch Erhitzen mit verdünnter Salzsäure auf dem Wasserbad wird es allmählich aufgespalten, indem das d-Campholyl-leucin entsteht:



Durch Erhitzen desselben mit konz. Salzsäure erhält man direkt Leucin und Campholsäure zurück. Das auf diese Weise zurückgewonnene Leucin erwies sich als inaktiv.

Anschliessend werden noch einige bisher unbekannte acylierte Aminosäurederivate beschrieben, aus denen wir, z. T. allerdings ohne Erfolg, versucht haben, die entsprechenden Oxazolderivate herzustellen. Der praktischste Weg zur Gewinnung derartiger Produkte, der stets eingeschlagen wurde, besteht darin, dass die trockene ätherische Lösung des Aminosäure-esters unter guter Kühlung mit dem Säurechlorid bis zur stark sauren Reaktion des Gemisches versetzt wird, wobei annähernd die Hälfte der angewendeten Menge des Aminosäure-esters als Hydrochlorid wieder zurückgewonnen werden kann. Es wurden so hergestellt: Chloracetyl-leucinester, α - β -Diphenyl-propionyl-glycinester, Phtalyl-glycyl-glycinester, Acetyl-leucinamid und Hippursäure-diäthylamid.

Experimentelles.

d-Campholyl-*l*-leucinester. (Formel I.)

Die als Ausgangsmaterial dienende *d*-Campholsäure kann nach *M. Guerbet*¹⁾ durch Erhitzen von Campher mit Kaliumhydroxyd sehr leicht erhalten werden. 250 gr Campher wurden im Rührautoklaven mit 500 gr Kaliumhydroxyd (möglichst rein und wasserfrei) während 24 Stunden auf 280—290° erhitzt. Ausbeute an Campholsäure (roh)

¹⁾ C. r. **147**, 70—72 (1908); **148**, 98—101, 720—722 (1909).

230—240 gr. Aus der Campholsäure wurde mit Phosphorpentachlorid das Chlorid hergestellt und dieses unter guter Kühlung und in kleinen Portionen in die stark verdünnte ätherische Lösung des Leucinesters eingetragen, bis das Reaktionsgemisch auf Lackmus nicht mehr alkalisch reagiert. Das ausgeschiedene Leucinester-hydrochlorid wurde abgesaugt, die ätherische Lösung zweimal mit Wasser gewaschen, mit Calciumchlorid getrocknet und der Äther abdestilliert. Der Rückstand wurde im Vakuum unter 12—14 mm Druck fraktioniert, wobei die Hauptmenge bei 200—205° als dickes Öl überdestillierte, das bald erstarrte.

Nach nochmaliger Destillation erhält man auf diese Weise den Campholyl-leucinester als feste weisse Masse. Durch Lösen derselben in Methylalkohol und Zusatz von Wasser bis zur Trübung wird nach einigem Stehen der Ester in krystallinischen Aggregaten erhalten, die bei 66—67° schmelzen. Die Verbindung ist sehr leicht löslich in organischen Lösungsmitteln, unlöslich in Wasser.

8,240 mgr Subst. gaben 0,329 cm³ N₂ (19°, 728 mm)

C₁₈H₃₃O₃N Ber. N 4,50% Gef. 4,47%

2-Tetramethyl-cyclopentyl-4-isobutyl-5-äthoxy-oxazol. (Formel II.)

30 gr d-Campholyl-l-leucinester wurden fein pulverisiert und dann gut mit 150 gr Phosphorpentoxyd vermischt. Das Gemisch wurde nun unter Ausschluss von Feuchtigkeit während 8—10 Stunden auf dem Wasserbad erhitzt. Das Produkt sintert dabei zu einer steinharten Masse zusammen. Nach dem Erkalten wird der Kolben zerbrochen, das Reaktionsprodukt wird in kleine Stücke zerschlagen und diese werden in kleinen Portionen in eisgekühlte überschüssige Natronlauge gegeben, wobei sie sich rasch auflösen, während sich ein Öl abscheidet. Dieses wird in Äther aufgenommen, die ätherische Lösung wird zwei- bis dreimal mit Wasser gewaschen, dann mit Natriumsulfat getrocknet, und der Äther abdestilliert. Es hinterbleibt die Oxazolverbindung als eigentümlich riechendes Öl, das im Vakuum unter 12—14 mm fraktioniert, bei 170—172° siedet. Ausbeute an reinem Produkt 5 gr. Dieses Oxazolderivat bildet ein dünnflüssiges Öl und reagiert nicht basisch, wohl infolge der grossen Reste, die an den Oxazolring gebunden sind. Es ist stark rechtsdrehend und verhältnismässig recht beständig. Durch stundenlanges Erhitzen mit Kalilauge wird die Verbindung nicht verändert, es braucht längeres Erhitzen mit ziemlich konz. Salzsäure, um eine Spaltung zu bewirken.

3,940 mgr Subst. gaben 10,590 mgr CO₂ und 3,840 mgr H₂O

11,430 mgr Subst. gaben 30,850 mgr CO₂ und 11,080 mgr H₂O

6,650 mgr Subst. gaben 0,265 cm³ N₂ (17°, 730 mm)

9,675 mgr Subst. gaben 0,397 cm³ N₂ (17°, 730 mm)

0,4892 gr Subst. gaben in 28,634 gr Benzol eine Depression von 0,315°

C₁₈H₃₁O₂N Ber. C 73,70 H 10,56 N 4,77% Mol.-Gew. 293

Gef. „ 73,33; 73,54 „ 10,70; 10,85 „ 4,50; 4,63% Mol.-Gew. 271

Spaltung des 2-Tetramethyl-cyclopentyl-4-isobutyl-5-äthoxy-oxazols mit Salzsäure.

2 gr der Oxazolverbindung wurden mit 20 cm³ konz. Salzsäure übergossen, und das Gemisch wurde während 4 bis 5 Stunden auf dem Wasserbad erhitzt. Das anfänglich dünnflüssige Öl wird allmählich dickflüssig und schliesslich schmierig, und es beginnt oft krystallinisch zu erstarren. Die wässrige stark saure Flüssigkeit wird dann vom ungelösten Teil getrennt, und zur Trockene verdampft. Es hinterbleibt ein bedeutender Rückstand (A).

Der schmierige, halb erstarrte, in Wasser unlösliche Teil wurde mit verdünnter Natronlauge geschüttelt, wobei er bis auf eine milchige Trübung in Lösung ging. Die alkalische Flüssigkeit wurde mehrmals mit Äther ausgeschüttelt, bis sie vollständig klar war, und dann mit verd. Salzsäure angesäuert. Es fiel sogleich ein öliges, fast farbloses Produkt aus, das nach einiger Zeit krystallinisch erstarrte (B).

Der Rückstand A wurde in Wasser aufgenommen und mit Ammoniak alkalisch gemacht; die Lösung trübte sich dabei milchig. Sie wurde deshalb mit Äther ausgeschüttelt, und die klare wässrige, gelb gefärbte Lösung dann mit Tierkohle gekocht, filtriert und eingeeengt. Aus der stark konzentrierten Lösung krystallisierte eine weisse Verbindung in feinen Blättchen aus, die sich nach nochmaligem Umkrystallisieren in allen Eigenschaften als Leucin erwiesen.

Das so erhaltene Leucin war optisch inaktiv.

8,340 mgr Subst. gaben 0,809 cm³ N₂ (19°, 720 mm)
 C₆H₁₃O₂N Ber. N 10,69% Gef. N 10,72%

Das krystallinisch erstarrte Öl B wurde zweimal aus wenig siedendem Benzol umkrystallisiert, in welchem es in der Hitze leicht löslich ist, in der Kälte daraus aber in glashellen durchsichtigen Krystallen auskrystallisiert.

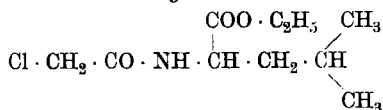
Die Verbindung ist eine ziemlich starke Säure, unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich dagegen in Alkohol. Sie erwies sich als d-Campholyl-leucin, und schmilzt bei 156—158°.

8,31 mgr Subst. gaben 20,710 mgr CO₂ und 7,185 mgr H₂O
 6,370 mgr Subst. gaben 0,294 cm³ N₂ (20°, 730 mm)
 8,460 mgr Subst. gaben 0,368 cm³ N₂ (16,5°, 730 mm)
 C₁₆H₄O₃N Ber. C 68,32 H 9,61 N 4,92%
 Gef. „ 68,00 „ 9,67 „ 4,92; 5,16%

Zur weiteren Identifizierung der Verbindung wurde d-Campholyl-l-leucinester direkt mit Lauge verseift, und so das d-Campholyl-l-leucin erhalten, das in allen Eigenschaften der beschriebenen Säure sehr ähnlich ist. Die Verbindung schmilzt bei 155—156°.

7,110 mgr Subst. gaben 0,314 cm³ N₂ (20°, 728 mm)
 C₁₆H₂₇O₃N Ber. N 4,98% Gef. N 4,92%

Chloracetyl-leucinester.

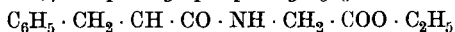


100 gr Leucinester-chlorhydrat wurden in 50—60 cm³ warmem Wasser gelöst, die Lösung wurde stark abgekühlt, mit ca. 200 cm³ Äther überschichtet, und dann mit einer ebenfalls stark gekühlten Lösung von 50 gr Natriumhydroxyd versetzt und stark geschüttelt. Das Gemisch wurde dann mit Kaliumcarbonat versetzt bis es breiig war, der Äther abgegossen, der Rückstand noch einmal mit 100 cm³ Äther ausgeschüttelt; die vereinigten Ätherlösungen wurden während 15 Minuten mit Pottasche getrocknet. Diese ätherische Esterlösung wird hierauf stark gekühlt und in kleinen Portionen mit ätherischer Chloracetylchlorid-lösung (ca. 25 gr Chlorid in der doppelten Gewichtsmenge Äther) versetzt, bis die ätherische Lösung auf Lackmus stark sauer reagiert. Das abgeschiedene Leucinester-chlorhydrat wird abgesaugt, die Ätherlösung zweimal mit wenig Wasser gewaschen, dann einige Stunden mit Calciumchlorid getrocknet und der Äther abdestilliert. Ausbeute 45 gr rohen Chloracetylestern, ca. 40 gr Leucinester-hydrochlorid wird zurückgewonnen.

Chloracetyl-leucinester bildet ein dickflüssiges Öl und destilliert unter 15—18 mm Druck zwischen 164—166° über.

7,40 mgr Subst. gaben 0,392 cm³ N₂ (20°, 731 mm)
 C₁₀H₁₈O₃NCl Ber. N 5,94% Gef. N 5,95%

α, β-Diphenyl-propionyl-glycinester.

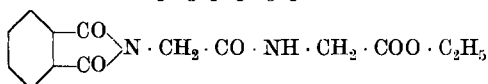


Die Verbindung wurde in der üblichen Weise aus α, β-Diphenyl-propionylchlorid und Glykokollester in ätherischer Lösung hergestellt.

Der Ester wird zunächst ölig erhalten, erstarrt aber nach einiger Zeit krystallinisch, und kann dann durch Lösen in Methylalkohol und langsames Versetzen mit Wasser bei gleichzeitiger Impfung in Form weisser Nadelchen erhalten werden, die bei 78—79° schmelzen. Die Verbindung ist in Wasser unlöslich, recht leicht löslich dagegen in den organ. Lösungsmitteln.

13,695 mgr Subst. gaben 0,569 cm³ N₂ (17°, 719 mm)
 C₁₉H₂₁O₃N Ber. N 4,50% Gef. N 4,62%

Phtalyl-glycyl-glycinester.



Die trockene ätherische Lösung des aus 50 gr Glykokollester-chlorhydrates frei gesetzten Glykokollesters wurde gut gekühlt und

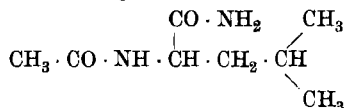
in kleinen Portionen mit einer Lösung von 25 gr Phtalyl-glycylchlorid in 75 cm³ Äther versetzt, bis das Reaktionsgemisch bleibende saure Reaktion annahm. Dann wurde das abgeschiedene Gemisch, aus Phtalyl-glycyl-glycinester und Glykokollester-chlorhydrat bestehend, abgesaugt, mit Wasser gewaschen, und der Rückstand aus Alkohol umkrystallisiert.

Der Phtalyl-glycyl-glycinester wird auf diese Weise in langen feinen weissen Nadeln erhalten, die bei 190—193^o schmelzen. Die Verbindung ist in Wasser unlöslich, leicht löslich in heissem Alkohol.

5,332 mgr Subst. gaben 0,475 cm³ N₂ (21^o, 717 mm)

C₁₄H₁₄O₅N₂ Ber. N 9,65% Gef. N 9,76%

Acetyl-leucinamid.



Die Überführung des Acetyl-leucinesters in das Amid gelang nicht durch einfaches Stehenlassen einer Lösung des Esters in alkoholischem Ammoniak. Es wurde der unveränderte Ester zurückgewonnen.

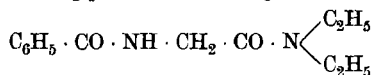
20 gr Acetyl-leucinester wurden in 50 cm³ bei 10^o mit Ammoniak gesättigtem Alkohol gelöst, und die Lösung in einem Röhrenautoklaven während 24 Stunden auf 120—140^o erhitzt. Nach dem Erkalten der Reaktionsmasse hatte sich schon ein Teil des gebildeten Amides abgeschieden, und wurde durch Fällen mit Wasser noch vermehrt.

Aus wässrigem Alkohol umkrystallisiert, wurde das Acetyl-leucinamid in feinen weissen Blättchen erhalten, die bei 200—202^o schmelzen.

8,350 mgr Subst. gaben 1,196 cm³ N₂ (16^o, 721 mm)

C₈H₁₆O₂N₂ Ber. N 16,09% Gef. N 16,28%

Hippursäure-diäthylamid.



Die Verbindung wurde durch längeres Stehenlassen einer Lösung von Hippursäure-äthylester in Diäthylamin erhalten, wobei sie sich allmählich als weisse Masse ausschied.

Aus wässrigem Methylalkohol umkrystallisiert, wurde das Amid nach längerem Stehen der Lösung in grossen blättrigen Krystallen erhalten, die bei 80—81^o schmelzen.

12,318 mgr Subst. gaben 1,299 cm³ N₂ (18^o, 723 mm)

C₁₃H₁₈O₂N₂ Ber. N 11,97% Gef. 11,77%

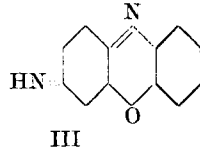
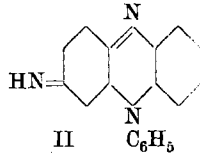
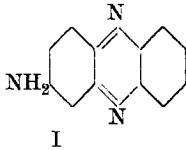
Zürich, Chemisches Laboratorium der Universität.

Über 4-Acetamino-o-chinon und einige Derivate desselben

von F. Kehrmann und Ernst Hoehn¹⁾.

(18. II. 25.)

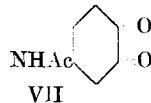
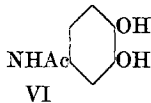
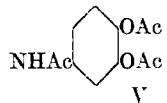
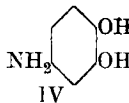
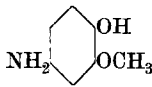
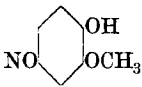
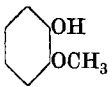
Die einfachsten Vertreter der basischen Azinfarbstoffe, das 2-Amino-phenazin (I) und das Aposafrafin (II), sowie ferner der einfachste Azoxinfarbstoff, der Phenazoxim (III) sind bisher noch nicht direkt



synthetisch erhalten worden. Das hierzu nötige 4-Amino-o-benzochinon war nicht bekannt.

Da vorauszusehen war, dass dieses Chinon auch ein gutes Ausgangsmaterial zu anderen Synthesen bilden würde, so haben wir Versuche gemacht, es darzustellen, welche wenigstens teilweise von Erfolg gewesen sind. Allerdings haben wir bisher nur sein Acetylderivat erhalten können, jedoch zeigte sich dieses zur Durchführung der beabsichtigten Synthesen gut brauchbar.

Der Weg, der, ausgehend vom Guajacol, uns zum Ziele geführt hat, wird durch die folgende Reihe von Formelbildern illustriert.



Einmal im Besitze einer genügenden Quantität des Chinons haben wir daraus mit o-Phenylendiamin des 2-Amino-phenazin, mit o-Aminodiphenylamin das Aposafrafin und endlich mit o-Aminophenol das Phenazoxim erhalten können, die beiden letztgenannten allerdings in sehr unbefriedigender Ausbeute. Wir haben ferner von dem Chinon noch einige andere Derivate, unter andern ein Oxim und ein Anilinderivat erhalten, und schliesslich das Amino-guajacol noch zur Darstellung von Methoxy-chinon und Methoxy-chinon-imin benutzt.

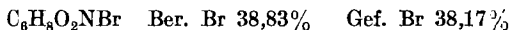
¹⁾ Auszug aus der Diss. von *Ernst Hoehn*, Lausanne, Februar 1925.

Experimenteller Teil.

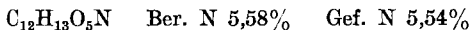
Die Darstellung von Nitroso- resp. Amino-guajacol geschah nach den Angaben von *Pfob*¹⁾ und von *Rupe*²⁾. Die Ausbeute an Amino-guajacol-chlorhydrat betrug durchschnittlich 50 % der Theorie, berechnet auf das angewandte Guajacol.

Amino-brenzcatechin (IV).

Das Chlorhydrat des Amino-guajacols wurde 3–4 Stunden lang mit soviel konz. Bromwasserstoffsäure am Rückflusskühler gekocht, dass klare Auflösung erhalten wurde. Nach dem Abkühlen krystallisiert alsdann das Bromhydrat des Amino-brenzcatechins in hellgrauen Nadeln, welche abgesaugt wurden. Die Mutterlauge lieferte nach dem Konzentrieren noch eine zweite, weniger reine Krystallisation. Die Gesamtausbeute, berechnet auf Amino-guajacol-chlorhydrat, betrug etwa 90% der Theorie. Die Brombestimmung des bei 110° getrockneten Salzes ergab



In Wasser ist das Salz sehr leicht löslich. Nach Zusatz von Ammoniak bis zur alkalischen Reaktion färbt sich diese Lösung an der Luft unter Oxydation violett und dann braun. Das Triacetyl-derivat, (V) wie gewöhnlich durch Erhitzen mit Essigsäure-anhydrid und etwas Natriumacetat dargestellt, krystallisierte aus heissem Wasser in farblosen Nadeln vom Smp. 147°, schwerlöslich in kaltem, leicht in kochendem Wasser, Alkohol, Eisessig und Chloroform, schwer in Äther löslich.



4-Acetamino-o-benzochinon (VII).

5 gr fein zerriebenes Triacetylderivat werden mit einer Lösung von 4 gr Ätznatron in 7 cm³ Wasser übergossen und kurze Zeit umgerührt.

Unter deutlicher Erwärmung geht der Körper innerhalb weniger Minuten in Lösung, indem die beiden Oxacetylgruppen abgespalten werden. Da sich die alkalische Lösung des Acetamino-brenzcatechins rasch an der Luft unter Braunfärbung oxydiert, so wird sofort nach erfolgter Auflösung mit verdünnter Schwefelsäure, unter Eiskühlung auf 0°, neutralisiert.

Andererseits löst man 2,2 gr Natriumbichromat in wenig Wasser unter Zusatz von 1 cm³ konzentrierter Schwefelsäure, kühlt auf 0° ab und vermischt nun beide Lösungen möglichst rasch, immer unter Abkühlen. Fast sofort erstarrt die Mischung zu einem Brei rotbrauner Nadeln des Chinons, welche nach minutenlangem Abkühlen mit Eiswasser abgesaugt und durch Waschen mit kleinen Mengen Eiswasser

¹⁾ M. 18, 469 (1897).

²⁾ B. 30, 2447 (1897).

von der Mutterlauge befreit werden. So wurde nach dem Trocknen über Calciumchlorid 2,5 gr reines Chinon entsprechend 75% der Theorie erhalten. Mutterlauge und Waschwasser enthielten noch einige Prozente, die sich bisher nur durch wiederholtes Ausschütteln mit relativ grossen Mengen Äther gewinnen liessen. Zur Analyse wurde das Chinon fein gepulvert und bei 110° getrocknet.

$C_8H_7O_3N$ · Ber. N 8,48% Gef. N 8,46%

Rotbraune, glänzende, nadelförmige Krystalle, schon in kaltem Wasser beträchtlich mit orangeroter Farbe löslich. Durch Kochen mit Wasser wird der Körper schnell zersetzt. Leichtlöslich in Alkohol und Eisessig, schwerlöslich in Äther, Benzol und Chloroform. Zersetzt sich zwischen 170 und 180° ohne zu schmelzen.

Acetamino-o-chinonoxim (VIII, s. u.)

Bildet sich recht glatt, wenn 0,5 gr Chinon, suspendiert in 20 cm³ Schwefelsäure von 15%, mit 0,45 gr Hydroxylamin-sulfat versetzt und tüchtig umgeschüttelt wird. Das Chinon löst sich schnell auf und das Oxim fällt in rotbraunen Flocken aus. Abgesaugt, mit Wasser gewaschen und getrocknet, krystallisiert es aus seiner gelblichgrünen Lösung in heissem Benzol in glänzenden, dunkelgrünen bis schwarzen spießigen Krystallen. Die alkoholische Lösung ist gelblichrot. Kalte Natronlauge löst die rotbraune Modifikation leicht und schnell, nur langsam jedoch die gepulverten grünen Krystalle. Aus der alkalischen Lösung fällt durch verdünnte Säuren die braunrote Modifikation aus. Beim Erhitzen auf 115—120° verwandeln sich die grünen Krystalle ebenfalls in die rotbraune Modifikation um, welche sich ihrerseits bei 175° zu zersetzen beginnt. Zur Analyse wurden die gepulverten Krystalle im Vakuum über Calciumchlorid getrocknet.

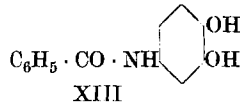
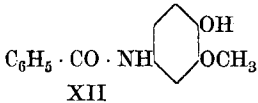
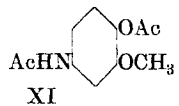
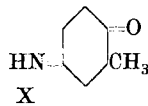
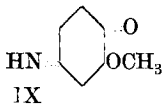
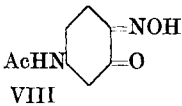
$C_8H_8O_3N_2$ Ber. N 15,55% Gef. N 15,60%

Während die Theorie die Existenz zweier isomeren, dem Chinon entsprechenden Monoxime voraussehen lässt, liess sich der Beweis, dass das in p-Stellung zum Acetamino befindliche Sauerstoffatom hier angegriffen wurde, durch Reduktion des Oxims mit Stannochlorid und Salzsäure erbringen. Hierbei entsteht nämlich das früher¹⁾ beschriebene Oxy-p-phenylendiamin, welches sich durch Oxydation mit Luft in essigsaurer Lösung²⁾ in das durch seine intensiv rote Fluorescenz ausgezeichnete, dem Thionin in der Konstitution entsprechende Diamin der Azoxinreihe überführen und dadurch sicher erkennen lässt. Wäre hingegen das andere Sauerstoffatom ersetzt worden, so müsste durch Reduktion das gewöhnliche Diaminophenol (OH : NH₂ : NH₂ = 1 : 2 : 4) entstehen. Auch dieses kann leicht an seiner Überführbarkeit

¹⁾ B. 30, 2098 (1897), *Kehrmann* und *Betsch*.

²⁾ *Kehrmann* und *Poplawski*, B. 42, 1275 (1909).

durch Ferrichlorid in das blutrote Amino-chinonimid-chlorhydrat¹⁾ erkannt werden.



Methoxy-p-benzochinon-imin (IX).

Wir haben die Oxydation des Amino-guajacols nach *Willstätter's* Methode durchgeführt, um zu untersuchen, von welchem Einfluss auf die Farbe die Gegenwart einer Methoxylgruppe im Kern des Chinonimins sein würde. Es hat sich gezeigt, dass, wie zu erwarten stand, dieser Einfluss nicht bedeutend ist. Methoxy-chinon-imin ist hell schwefelgelb gefärbt, nur wenig intensiver, wie das Methyl-chinon-imin aus Amino-o-kresol²⁾ der Formel X. Hingegen ergab sich, dass der farbenvertiefende Einfluss der Salzbildung mit Säuren hier sehr deutlich in Erscheinung tritt. Die Lösung des neuen Chinonimins in verdünnten Mineralsäuren ist intensiv gelb, ungefähr wie eine wässrige Lösung von Natriumpikrat gefärbt und die Lösung in konzentrierter Schwefelsäure ist deutlich röter, wie diejenige in verdünnten Säuren.

1 gr Amino-guajacolbase wurden unter Zusatz von 10 gr wasserfreiem Natriumsulfat in 300 gr absolutem Äther gelöst und nach Zusatz der mehrfachen Menge frisch bereiteten trocknen Silberoxyds 4 Stunden lang an der Maschine geschüttelt. Dann wurde im Dunkeln filtriert und die Lösung im Vakuum über Calciumchlorid abdestilliert. Das Amin schied sich dann bald in Form hellgelber krystallinischer Krusten aus, welche nicht sehr lichtempfindlich und an trockner Luft recht beständig waren. Es dauerte einige Wochen, bis die Krystalle einen bräunlichen Überzug erhielten. Die Ausbeute betrug bis zu 90% der theoretischen. Der Schmelzpunkt wurde bei 95° (unter Zersetzung) beobachtet.

$C_7H_7O_2N$ Ber. N 10,22% Gef. N 9,84%

Organische Lösungsmittel, wie Äther, Benzol und Chloroform, geben mit dem Imin ganz hellgelbe Lösungen. Erhitzt man die zitronengelbe Lösung in verdünnter Schwefelsäure einige Zeit, so wird sie bräunlich und gibt dann an Äther Methoxy-benzochinon ab, welches nach dem Verdunsten des Lösungsmittels in gelben Krystallen zurückbleibt. Man erhält deshalb Methoxy-chinon, wenn man eine saure, wässrige Lösung von Amino-guajacol mit verdünnter Chromsäure-

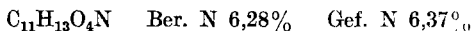
¹⁾ *Kehrmann und Prager*, B. 39, 3437 (1906).

²⁾ *B. Cordone*, Helv. 7, 963 (1924).

mischung kalt oxydiert und nach einigem Stehen ausäthert. Nach dem Reinigen durch Sublimation besaßen die gelben Blättchen den Smp. 140° und die übrigen von *Bechhold*¹⁾ angegebenen Eigenschaften.

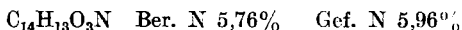
Diacetyl-amino-guajacol (XI).

Durch Acetylieren von Amino-guajacol-chlorhydrat mit Essigsäure-anhydrid und Natriumacetat nach dem gewöhnlichen Verfahren erhalten; bildet farblose, in heissem Wasser, Alkohol und Benzol leicht, in kaltem Wasser und Benzol weit weniger, in Äther kaum lösliche Krystalle vom Schmelzpunkt 152° , die zur Analyse bei 110° getrocknet wurden.



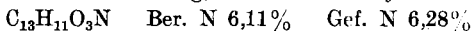
Benzoylamino-guajacol (XII).

Eine wässrige Lösung von Amino-guajacol-chlorhydrat wird einige Zeit mit etwas überschüssigem Benzoylchlorid und Natriumacetat geschüttelt, bis der Niederschlag fest geworden ist, dann abfiltriert und aus kochendem Wasser umkrystallisiert. In kaltem Wasser fast unlösliche, in kochendem und in Alkohol gut lösliche farblose Krystalle vom Schmelzpunkt 166° .



Benzoylamino-brenzcatechin (XIII).

Wurde aus Amino-brenzcatechin-bromhydrat nach demselben Verfahren dargestellt, wie Benzoylamino-guajacol. In heissem Wasser gut lösliche, feine, weisse Nadeln vom Smp. 169° unter Violettfärbung, welche zur Analyse bei 110° getrocknet wurden.



Kondensation von 4-Acetamino-o-chinon mit o-Phenylendiamin.

2-Amino-phenazin (I, s. o.).

Eine Suspension von 1 gr Chinon in 20 cm³ Eisessig wird in kleinen Anteilen mit 0,65 gr o-Phenylendiaminbase unter Umschütteln versetzt. Die zuerst dunkelrote Mischung wird innerhalb 24 Stunden rotgelb. Offenbar bildet sich zuerst ein Zwischenprodukt, wahrscheinlich ein Anilid, welches sich dann langsam zum Azinring schliesst. Man versetzt nun mit einigen cm³ 10-proz. Schwefelsäure und wartet ab, bis sich die bald schmutzigrot werdende Farbe der Lösung nicht weiter verändert. Dann wird mit Ammoniak bis zur alkalischen Reaktion versetzt und mit Wasser das Kondensationsprodukt als gelbbrauner, flockig krystallinischer Niederschlag ausgefällt, abgesaugt, mit Wasser gewaschen, getrocknet und mit Benzol extrahiert. Hierbei löst sich das Amino-phenazin mit gelber Farbe und starker grünlichgelber Fluorescenz, während ein in Benzol unlösliches dunkelbraunes Nebenprodukt zurückbleibt. Aus dem passend konzentrierten Benzolextrakt krystallisiert die Base in orangefarbenen feinen Nadeln, die bei 274° unzersetzt schmelzen und sich in allen ihren Eigenschaften mit einer Probe von 2-Amino-phenazin, welches nach *Fischer* und *Hepp*²⁾ aus 2,3-Diamino-phenazin durch Destillation über Zinkstaub erhalten worden war, identisch erwiesen. Die Ausbeute an reinem Produkt betrug jedoch nur etwa 20% der Theorie, so dass die von uns gefundene synthetische

¹⁾ B. 22, 2374 (1889).

²⁾ B. 22, 357 (1889).

Bildungsweise als Darstellungsverfahren, auch mit Rücksicht auf die langwierige Darstellung des Chinons, nicht in Frage kommen kann.

Ein Acetylderivat des Amino-phenazins entstand zwar nicht beim Behandeln mit Essigsäure-anhydrid und Natriumacetat, wohl aber schon bei gewöhnlicher Temperatur langsam, schnell beim gelinden Erwärmen mit dem Anhydrid und Zinkchlorid. Nach dem Zersetzen des überschüssigen Anhydrids mit Wasser und Neutralisieren fällt es in schwefelgelben Nadelchen aus, die aus Alkohol umkrystallisiert werden können und dann bei 280° sich zu zersetzen beginnen, ohne vorher zu schmelzen. Sie wurden zur Analyse bei 110° getrocknet.

$C_{14}H_{11}ON_3$ Ber. N 17,72% Gef. N 17,81%.

Kondensation von 4-Acetamino-o-chinon mit o-Aminophenol.

Phenazoxim (III, s. o.).

Bisher ist es uns nicht gelungen, mehr als Spuren dieses Körpers aus dem Reaktionsprodukt beider Komponenten zu isolieren. Immerhin konnten wir seine Bildung mit Sicherheit beweisen. Versetzt man eine Suspension des Chinons in Eisessig mit einer Molekel o-Aminophenolbase, so löst sich unter deutlicher Temperaturerhöhung alles mit rotbrauner Farbe. Man liess nun nach dem Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure einige Stunden stehen, versetzte mit verdünnter Natronlauge bis eben alkalisch, filtrierte von ausgeschiedenem Triphen-dioxazin, verdünnte mit Wasser und extrahierte mit Äther, welcher das gebildete Phenazoxim mit gelber Farbe aufnimmt. Schüttelt man nun die ätherische Lösung mit einigen Tropfen verdünnter Schwefelsäure, so geht die Substanz unter Entfärbung des Äthers mit blutroter Farbe in die wässrige Lösung, aus welcher Überchlorsäure das Perchlorat in dunkelroten, glänzenden Kryställchen ausscheidet. Dieses Salz wurde durch Vergleich mit einem Präparat identifiziert, welches früher¹⁾ auf anderem Wege erhalten und beschrieben worden ist. Die Synthese des Aposafrafrans soll später beschrieben werden.

Lausanne, Organisches Laboratorium der Universität.

Februar 1925.

¹⁾ *Kehrmann und Gresly, B. 42, 347 (1909).*

Bei der Redaktion eingelaufene Bücher:

Livres reçus par la Rédaction:

Chemie der Zelle und Gewebe, Zeitschrift für die Probleme der Gärung, Atmung und Vitaminforschung, herausgegeben von *Hugo Haehn*, Bd. XII, Heft 1, Nov. 1924. Leipzig, Verlag von Gebrüder Borntraeger.

Die flüssigen Brennstoffe, von *Wilhelm Münder*. „Lebende Bücher“, herausgegeben von *Adalbert Deckert*. Verlag Josef Kösel und Friedrich Pustet, München-Kempten, 1922.

Die festen Brennstoffe, von *Dr. H. Winter*. „Lebende Bücher“, herausgegeben von *Adalbert Deckert*. Verlag Josef Kösel und Friedrich Pustet, München-Kempten, 1922.

Pharmaceutisch Tijdschrift voor Nederlandsch-Indië, 2^{de} Jaargang 1925, No. 1, 2, Orgaan van de Nederlandsch-indische Apothekers-Vereeniging, Hoofdredacteur *Dr. M. Duyster*.

Recherches sur le cracking et la chloruration de ses produits

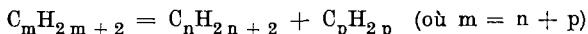
par Y. Ragaz, H. Paillard et E. Briner.

(9. III. 25.)

Par le développement des soudières électrolytiques, dû à la forte demande en alcali caustique, le chlore est devenu dans cette industrie, un produit résiduel, pour lequel malgré sa forte consommation, il est encore cherché des emplois.

L'un de ceux qui a le plus attiré l'attention du chimiste, est la fabrication des hydrocarbures chlorés, certains de ces corps pouvant fonctionner comme succédanés du sulfure de carbone et de la benzine dans les opérations de dissolution des huiles et des graisses; ils possèdent l'avantage d'être peu ou pas inflammables. L'industrie livre déjà de grandes quantités de dissolvants chlorés parmi lesquels les dérivés de l'acétylène, tétrachloréthane, etc. et le tétrachlorure de carbone dont la fabrication n'est pas exempte de difficultés et de dangers. En revanche, l'obtention du chlorure d'éthylène et de ses homologues est très simple, puisqu'il suffit de mettre en contact l'hydrocarbure éthylénique et le chlore à la température ordinaire et sans prendre de précautions spéciales. Les dérivés chlorés ainsi préparés constituent de bons solvants¹⁾, mais leur prix de revient est assez élevé, l'éthylène et ses homologues s'obtenant surtout par déshydratation catalytique des alcools correspondants.

Une source plus économique de ces corps serait le gaz résultant de la pyrogénéation ou „cracking“ d'une huile lourde de pétrole. Ce procédé vise surtout à la production d'essences légères et le gaz n'est qu'un sous-produit dont l'utilisation à la fabrication de solvants chlorés paraît rationnelle. En effet, il renferme un grand nombre de paraffines et d'oléfines et de l'hydrogène. Le processus le plus important qui se passe lors de la pyrogénéation d'un pétrole saturé est représenté par l'équation



mais la formation d'hydrogène, de brais et de coke indique entre autre l'existence de phénomènes de condensation et de déshydrogénation.

La bibliographie nous a montré que la chloruration des oléfines gazeuses résultant du cracking avait fait l'objet de quelques recherches et de deux brevets²⁾. Le procédé qui paraît le mieux étudié, est celui

¹⁾ Briner, Hausser et de Luserna, *Helv.* **7**, 374 (1924), ont étudié le dichlorobutane.

²⁾ G. Mersereau, Brevet américain No. 1 224 485; Otto Traun's Forschungs-Laboratorium, Brevet anglais No. 156 139 (1921).

préconisé par *G. Mersereau*: il consiste à cracker une huile lourde vers 700° et à diriger un courant de chlore dans le gaz provenant de cette opération. On obtient ainsi un mélange de chlorures organiques possédant selon le brevet les qualités requises d'un bon solvant. D'autres auteurs se sont préoccupés aussi de ce problème sans aboutir à des conclusions bien nettes; en particulier on a pris en considération la chloruration directe des pétroles liquides sans obtenir de bons résultats.

L'examen du sujet nous a amenés à diviser notre travail en trois étapes qui sont:

1° L'étude du cracking lui-même quant à la nature des hydrocarbures ou des groupes d'hydrocarbures qu'il fournit et qui doivent être soumis ultérieurement à la chloruration. Cette nature établie, il y avait lieu de préciser aussi le rendement de production.

2° L'étude de la chloruration proprement dite des carbures gazeux résultant du cracking, chloruration opérée dans différentes conditions (températures variées, présence de catalyseurs, action de la lumière, etc.).

3° Une étude spéciale des produits chlorés obtenus au point de vue de leurs propriétés physicochimiques et techniques (densité, viscosité, température d'inflammation et pouvoir dissolvant pour les huiles et les graisses) et éventuellement de leur prix de revient.

En outre, étant donné la complexité des pétroles, leur constitution si différente suivant leur provenance, il importait, pour acquérir une vue d'ensemble sur le sujet, d'exécuter un programme rationnel de recherches successives pour chacune des principales fractions des pétroles les plus caractéristiques.

La série d'expériences qui fait l'objet de ce mémoire a porté plus spécialement sur un pétrole lampant américain distillant entre 163° et 300° et ayant une densité $D_4^{21} = 0,8121$ et un indice d'iode de 32,6% en iode additionné.

Le cracking, ses résultats.

Le mode de travail que nous avons adopté diffère des méthodes habituelles de cracking usitées dans l'industrie; son principe est de diriger les vapeurs de l'huile à décomposer sur un catalyseur approprié maintenu à une température convenable. L'appareillage en est simplifié et se prête très bien aux études de laboratoire. Comme masse de contact nous avons utilisé de la paille de fer dont l'emploi se justifie par son bas prix et par le fait que le tube où s'effectue la pyrogénéation est également en fer¹⁾.

¹⁾ Pour de plus amples détails, sur le mode opératoire, voir la thèse de M. Y. Raqaz, Genève 1925.

Tableau I.

Conditions générales des essais: volume de pétrole traité, 30 cm³; masse du catalyseur 20 gr. ¹⁾.

| Température | Durée en minutes | Produits liquides du cracking gr. | Gaz saturés et hydrogène en litres | Gaz non saturés en litres |
|-------------|------------------|-----------------------------------|------------------------------------|---------------------------|
| 550 | 98 | 17 | 3,31 | 1,94 |
| 600 | 87 | 12,8 | 4,92 | 2,22 |
| 650 | 90 | 10 | 9,21 | 3,70 |
| 675 | 98 | 10 | 9,11 | 3,99 |
| 700 | 60 | 9 | 9,54 | 3,96 |
| 750 | 80 | 8 | 10,40 | 3,98 |
| 800 | 95 | 7 | 16,49 | 1,60 |

Les conséquences suivantes résultent de ces chiffres qui, par suite de l'insuffisance des méthodes analytiques, ne présentent pas une précision rigoureuse: le rendement en oléfines est maximum entre 650° et 675°; le gaz de cracking renferme principalement comme corps non saturés le propylène et l'éthylène: il contient en outre à ces températures environ 10% d'hydrogène, des butylènes, amylènes, de l'allylène, etc. en faibles quantités et des gaz saturés (méthane et homologues).

La chloruration des gaz du cracking.

La chloruration a été étudiée en faisant arriver dans le gaz de cracking, du chlore dont le débit était contrôlé à l'aide d'un anémomètre. Nous prenions soin d'avoir toujours un léger excès d'halogène dans le système et des dispositifs appropriés permettaient d'effectuer des analyses des gaz résiduaux et de doser en particulier le chlore en excès et l'acide chlorhydrique; la quantité de ce dernier mesure notamment l'intensité des phénomènes de substitution, si l'on connaît préalablement la quantité d'hydrogène produite dans le cracking. Nous avons étudié l'influence des radiations ultraviolettes, celle de la chaleur associée ou non à celle des catalyseurs et avons fait quelques opérations à la lumière du jour diffuse et sans dispositif de chauffage.

Quelques-uns des résultats obtenus sont consignés dans le tableau II.

La meilleure méthode de chloruration consiste à faire arriver l'halogène sec directement dans le gaz de cracking, en opérant dans le voisinage de la température ordinaire, à la lumière du jour diffuse de telle sorte qu'il y ait un léger excès de chlore présent dans le système. L'emploi de radiations ultraviolettes, de la chaleur associée ou non à un catalyseur tel que le charbon de bois ou la ponce imbibée de chlorure cuivrique ne semble pas avantageux pour les hydrocarbures

¹⁾ Afin de nous placer toujours dans des conditions rigoureusement comparables, nous avons toujours effectué nos essais avec un catalyseur frais.

considérés. L'action de ces facteurs active les phénomènes de substitution et les solvants obtenus présentent un point d'ébullition supérieur. En effet, le rendement de la chloruration, et par ce terme nous entendons la fraction en % du gaz de cracking converti en dérivés chlorés, ne varie guère avec les changements de conditions opératoires et oscille autour de 57% environ; ce sont donc toujours les mêmes hydrocarbures qui se chlorent.

Tableau II.

Quantité de pétrole traitée 180 cm³; température du cracking 650°.

| Durée en heures | Température du tube à chloruration | Produits organiques chlorés en gr. | Leur teneur en chlore % | HCl produit gr. | Rendement de la chloruration | Observations |
|------------------|------------------------------------|------------------------------------|-------------------------|-----------------|------------------------------|---|
| 6 ³⁰ | vers 50-60° ¹⁾ | 174 | 70,3 | 72 | 52,7 | } Essais exécutés à la lumière du jour diffuse sans emploi de catalyseur et de la chaleur |
| 6 ²⁵ | „ | 188 | 70,7 | 64 | 62,3 | |
| 6 ³⁰ | „ | 170 | 68,2 | 54 | 65,6 | |
| 11 ²⁴ | vers 50-60° ¹⁾ | 208 | 76,3 | 116 | 54,9 | } Action des rayons ultraviolets Essai de contrôle de même durée |
| 10 ³⁵ | „ | 201 | 74,1 | 86 | 58,2 | |
| 7 ¹² | 250° | 203 | 73,1 | 76 | 61,0 | } Action de la chaleur seule Tube à chloruration rempli de charbon de bois de ponc imbibée de chlorure cuivrique |
| 8 ⁰⁰ | 350° | 200 | 74,6 | 84 | 56,6 | |
| 7 ⁵³ | 250° | 189 | 72,9 | 65,1 | 57,3 | |
| 7 ¹² | 250° | 144 | 69,4 | 43,4 | 49,0 | |

Etude technique des produits chlorés.

Le mélange de dérivés chlorés obtenus est très complexe: les fractions de 65° à 150° à la pression ordinaire constituent de bons solvants: les huiles s'y mélangent en toutes proportions et les graisses y sont très solubles déjà à froid: quelques-unes des propriétés physico-chimiques de ces fractions sont indiquées dans le tableau suivant:

Tableau III.

| | Teneur en Cl % | Point d'ébullition | Point d'inflammation | Coefficient de viscosité à 25° : η_{25} | Densité D ₄ ²² | Solubilité en gr./lit. | | |
|--------------|----------------|--------------------|----------------------|--|--------------------------------------|------------------------|------------|-----------------------|
| | | | | | | Soufre à 25° | Iode à 25° | Cire blanche à 20-25° |
| Fraction I | 70,69 | 65-100° | 4-5° | 0,00695 | 1,2464 | 5,2 | 48,6 | — |
| Fraction II | 73,41 | 100-125° | 18-19° | 0,00963 | 1,3266 | 6,5 | 53,6 | 39,8 |
| Fraction III | 75,14 | 125-150° | 35-36° | 0,01295 | 1,3963 | — | 42,8 | 44,7 |

¹⁾ Cette élévation de température est due à la chaleur dégagée par la réaction elle-même.

La chloruration directe du pétrole ne donne qu'un produit très visqueux (η_{25} 0,12957; teneur en chlore 31,3%) facilement décomposable, n'offrant aucun intérêt technique.

Une étude comparative sommaire des prix de revient respectifs du tétrachloréthane et de nos dérivés chlorés (fraction 65° à 150°) a montré que, si l'on tenait compte de la valeur de l'essence retirée des produits liquides, du brai, de l'acide chlorhydrique et des gaz résiduaux combustibles prenant naissance dans les divers processus des opérations, des solvants chlorés pourraient être obtenus à partir des produits du cracking à des prix du même ordre de grandeur que ceux d'autres corps chlorés tels que le tétrachloréthane.

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.

Genève, Lab. de Chimie technique et théorique de l'Université.

Über die Salze einiger aromatischer Sulfonsäuren und deren Löslichkeit

von Fritz Ephraim und Alfred Pfister.

(24. III. 25.)

Zur Gewinnung eines grösseren Materials für die Betrachtung der Löslichkeitserscheinungen wurde, zunächst bei *einer* Temperatur, die Löslichkeit von 66 verschiedenen Salzen aromatischer Sulfonsäuren mit zweiwertigen Metallen und mit Silber bestimmt. Die Salze leiten sich von folgenden Säuren ab:

| | |
|--------------------------|-----------------------------------|
| Benzolsulfonsäure. | Naphthalin-2-sulfonsäure. |
| Anthracen-1-sulfonsäure. | Naphthalin-6-oxo-2-sulfonsäure. |
| Anthracen-2-sulfonsäure. | Naphthalin-5-chlor-1-sulfonsäure. |

Löslichkeitsbestimmungen, die sich über ein grösseres Temperaturintervall erstrecken, sind im Gange, ebenso solche an Salzen aromatischer Carbonsäuren. Eine theoretische Besprechung soll erst nach Vorliegen noch umfangreicheren Materials unternommen werden. Analysen der Salze werden unten nur mitgeteilt, wenn die Salze neu sind oder wenn Zweifel an der Richtigkeit älterer Angaben vorliegen.

Die folgenden Tabellen enthalten die Salze in der Reihenfolge der Lösungskonzentration (Normalität), bezogen auf Grammatom-(nicht Grammäquivalent)-gehalt der Lösung an Metall. Ausserdem enthalten die Tabellen Angaben über die Löslichkeit der Salze in Grammen, umgerechnet auf die wasserfreien Salze. Schliesslich ist der Krystallwassergehalt der bei 20° stabilen Form angegeben. Soweit die Magnesiumsalze nicht angeführt sind, ist ihre Löslichkeit grösser als die des leichtestlöslichen Salzes der jeweiligen Tabelle. —

Benzolsulfonsaure Salze (20°)

| | Mol. H ₂ O | gr Salz im Liter | Normal. der Lösung |
|----|--------------------------|---------------------|-----------------------|
| Ca | 1 | 612,60 | 1,740 |
| Cd | 7 | 312,39 | 0,733 |
| Zn | 6 | 143,10 | 0,375 |
| Mn | 6 | 163,48 | 0,445 |
| Sr | 1 | 154,93 | 0,388 |
| Ba | 1 | 143,50 | 0,319 |
| Fe | 6 | 92,34 | 0,250 |
| Mg | 6 | 76,39 | 0,227 |
| Co | 6 | 77,78 | 0,210 |

Naphthalin-2-sulfonsaure Salze (16,5°)

| | Mol. H ₂ O | gr Salz im Liter | Normal. der Lösung |
|-----------------|--------------------------|---------------------|-----------------------|
| NH ₄ | — | 131,44 (25°) | 0,584 |
| K | 0,5 | 80,18 | 0,325 |
| Na | — | 56,68 (25°) | 0,246 |
| Ag | — | 17,16 | 0,0545 |
| Ca | 1 | 19,87 | 0,0437 |
| Cu | 6 | 10,53 | 0,0220 |
| Sr | 1 | 8,80 | 0,0176 |
| Cd | 6 | 8,72 | 0,0166 |
| Zn | 6 | 4,62 | 0,0096 |
| Pb | 1 | 5,41 | 0,0087 |
| Ni | 6 | 3,55 | 0,0075 |
| Mn | 6 | 3,34 | 0,0071 |
| Ba | 1 | 3,84 | 0,0069 |
| Co | 6 | 2,56 | 0,0055 |
| Fe | 6 | 2,40 | 0,0051 |
| Mg | 4 | 2,00 | 0,0046 |

Anthracen-1-sulfonsaure Salze (20°)

| | Mol. H ₂ O | gr Salz im Liter | Normal. der Lösung |
|----|--------------------------|---------------------|-----------------------|
| Sr | 3 | 1,157 | 0,00192 |
| Ag | — | 0,590 | 0,00161 |
| Mg | 4 | 0,799 | 0,00147 |
| Cu | 6 | 0,806 | 0,00139 |
| Ba | 3 | 0,690 | 0,00105 |
| Zn | 6 | 0,500 | 0,00086 |
| Mn | 6 | 0,477 | 0,00083 |
| Co | 6 | 0,391 | 0,00068 |
| Ca | 3 | 0,269 | 0,00048 |
| Ni | 6 | 0,253 | 0,00044 |

Anthracen-2-sulfonsaure Salze (20°)

| | Mol. H ₂ O | gr Salz im Liter | Normal. der Lösung |
|----|--------------------------|---------------------|-----------------------|
| Ag | — | 0,318 | 0,00087 |
| Ca | 1 | 0,157 | 0,00028 |
| Mn | 6 | 0,0575 | 0,00017 |
| Cd | 6 | 0,0925 | 0,00015 |
| Mg | 4 | 0,0770 | 0,00014 |
| Cu | — | 0,0826 | 0,00014 |
| Zn | 6 | 0,0741 | 0,00013 |
| Co | 6 | 0,0519 | 0,00009 |
| Ni | 6 | 0,0463 | 0,00008 |
| Ba | 1 | 0,0480 | 0,00007 |

Naphthalin-6-oxy-2-sulfonsaure Salze (20°)

| | Mol. H ₂ O | gr Salz im Liter | Normal. der Lösung |
|----|--------------------------|---------------------|-----------------------|
| Ba | 6 | 17,420 | 0,0298 |
| Cd | 6—7 | 16,510 | 0,0295 |
| Pb | 6 | 18,140 | 0,0277 |
| Mg | 8 | 9,640 | 0,0249 |
| Cu | ca. 7 | 12,485 | 0,0242 |
| Mn | 8 | 12,000 | 0,0239 |
| Sr | 6 | 11,112 | 0,0208 |
| Zn | 8 | 8,740 | 0,0170 |
| Ni | 8 | 5,290 | 0,0104 |
| Co | 8 | 5,004 | 0,0099 |

Naphthalin-5-chlor-1-sulfonsaure Salze (20°)

| | Mol. H ₂ O | gr Salz im Liter | Normal. der Lösung |
|----|--------------------------|---------------------|-----------------------|
| Zn | 4 | 12,05 | 0,0219 |
| Cu | 4 | 10,88 | 0,0198 |
| Ag | 0 | 5,51 | 0,0157 |
| Mn | 1 | 7,42 | 0,0135 |
| Co | 4 | 7,09 | 0,0128 |
| Ni | 4 | 6,18 | 0,0114 |
| Sr | 3 | 5,51 | 0,0096 |
| Ca | 1 | 3,73 | 0,0071 |
| Ba | 2 | 2,75 | 0,0044 |
| Pb | 2 | 2,00 | 0,0029 |

Experimenteller Teil.

Benzolsulfonsaure Salze.

Die im folgenden benutzten Salze wurden durch doppelte Umsetzung berechneter Mengen von benzolsulfonsaurem Natrium und Schwermetallsulfat erhalten. Das Cadmiumsalz kann auf diese Weise nur schwierig, das Kupfersalz gar nicht dargestellt werden, da an ihrer Stelle das Natriumsalz zuerst wieder auskrystallisiert. Diese beiden Verbindungen wurden daher durch Umsetzung von benzolsulfonsaurem Barium mit dem Schwermetallsulfat gewonnen. Alle Salze wurden natürlich wiederholt umkrystallisiert. Die Literaturangaben über den Wassergehalt erwiesen sich durchweg als richtig. Nähere Angaben über die Salze werden unten nur dort gemacht, wo die älteren Literaturangaben zu ergänzen sind oder wo die Salze bisher nicht dargestellt worden waren.

Calciumsalz: Weisse Blättchen mit 1 Mol. H_2O , das bei 110° entweicht. Sintert bei höherem Erhitzen und schmilzt dann.

0,3074 gr Subst.: 0,1168 gr $CaSO_4$, 0,0160 gr H_2O
 $Ca(C_6H_5SO_3)_2, H_2O$ Ber. Ca 11,07 H_2O 4,86%
 Gef. „ 11,18 „ 5,20%

10 cm^3 Lösung gaben 2,3700 gr $CaSO_4$, entsprechend 6,126 gr wasserfreiem Salz.

Strontiumsalz: Glänzende Blättchen mit 1 Mol. H_2O , bei 110° wasserfrei.

0,2838 gr Subst.: 0,1202 gr $SrSO_4$, 0,0126 gr H_2O
 $Sr(C_6H_5SO_3)_2, H_2O$ Ber. Sr 20,97 H_2O 4,31%
 Gef. „ 20,20 „ 4,44%

3 cm^3 Lösung gaben 0,2135 gr $SrSO_4$, entsprechend 0,4648 gr wasserfreiem Salz.

Bariumsalz: Wie das Strontiumsalz.

2 cm^3 Lösung gaben 0,1502 gr $BaSO_4$, entsprechend 0,2870 gr wasserfreiem Salz.

Magnesiumsalz: Feine, dünne, achtseitige Blättchen mit 6 Mol. Krystallwasser. Von diesen ist nur ein Teil bei 90° , der Rest bei 110° entwichen.

0,2792 gr Subst.: 0,0764 gr $MgSO_4$, 0,0668 gr H_2O
 $Mg(C_6H_5SO_3)_2, 6 H_2O$ Ber. Mg 5,45 H_2O 24,03%
 Gef. „ 5,52 „ 23,93%

15 cm^3 Lösung gaben 0,4088 gr $MgSO_4$, entsprechend 1,146 gr wasserfreiem Salz.

Zinksalz: Weisse Tafeln oder sechsseitige Blättchen, die von ihren 6 Mol. Krystallwasser 2 bei 90° , den Rest bei 110° abgeben und bei 160° noch nicht geschmolzen sind. Das entwässerte Salz nimmt an der Luft sämtliches Krystallwasser wieder auf.

2 cm^3 Lösung gaben 0,1224 gr $ZnSO_4$, entsprechend 0,1852 gr wasserfreiem Salz.

Cadmiumsalz: Die 7 Mol. H_2O entweichen bei 105° vollständig.

3 cm^3 Lösung gaben 0,4404 gr $Cd_2P_2O_7$, entsprechend 0,9372 gr wasserfreiem Salz.

Ferrosalz: Zur Umsetzung wurde *Mohr'sches* Salz verwendet. Von den 6 Mol. Krystallwasser entweicht ein Teil schon bei 80° , der Rest bei 110° .

0,3162 gr Subst.: 0,0522 gr Fe_2O_3 , 0,0725 gr H_2O
 $Fe(C_6H_5SO_3)_2, 6 H_2O$ Ber. Fe 11,73 H_2O 22,70%
 Gef. „ 11,29 „ 22,41%

5 cm^3 Lösung gaben 0,0996 gr Fe_2O_3 , entsprechend 0,4617 gr wasserfreiem Salz.

Manganosalz: Schwach fleischrote, dicke Tafeln mit 6 Mol. H_2O , von denen 3 bei 90° , die übrigen bei 110° entweichen; bei 140° ist das wasserfreie Salz noch unzersetzt, an feuchter Luft nimmt es alles Krystallwasser wieder auf.

5 cm^3 Lösung gaben 0,1698 gr MnSO_4 , entsprechend 0,8774 gr wasserfreiem Sal..

Kobaltsalz: Bei langsamem Krystallisieren schöne, dicke, rote Tafeln mit 6 Mol. H_2O . Das Salz verliert bei 90° 3 Mol. H_2O , bei 110° den Rest und ist dann blauviolett. 5 cm^3 Lösung gaben 0,1626 gr CoSO_4 , entsprechend 0,3889 gr wasserfreiem Salz

Nickelsalz: Schöne, grüne, dicke Tafeln mit 6 Mol. H_2O , die bei 90° 2 Mol. H_2O , bei 110° den Rest verlieren und schmutzig grün werden.

Salze der Naphthalin-2-sulfonsäure.

Die Salze der Naphthalin-2-sulfonsäure, von denen einige von O. N. Witt¹⁾ näher beschrieben worden sind, zeichnen sich durch ganz besondere Schönheit und Krystallisationsfähigkeit aus. Auf die bemerkenswerte Schwerlöslichkeit mancher Salze dieser Säure mit zweiwertigen Metallen habe ich kürzlich schon hingewiesen²⁾. Vermischt man 0,1-norm. Lösung des Natriumsalzes mit gleich konzentrierten Lösungen von Salzen der Metalle, so erhält man das Magnesium-, Mangan-, Ferro-, Nickel-, Kobalt- und Zinksalz sofort oder nach kurzer Verzögerung in flächig ausgedehnten, jedoch äusserst dünnen Blättchen von sechseckigem Umriss, die unter dem Mikroskop im durchfallenden Licht die Farben dünner Blättchen zeigen. Am schönsten und schon mit blossem Auge bemerkbar ist aber diese Erscheinung bei dem — allerdings erst in etwas grösserer Konzentration — ausfallenden Silbersalz. Hier bietet die in allen Farben funkelnde Krystallisation ein wunderbares Schauspiel. Auch das Bariumsalz fällt sofort aus, zeigt aber einen anderen Habitus. Strontium-, Calcium-, Blei-, Mercuri-, Cupri-, Cadmiumsalz, sowie vor allem die Salze dreiwertiger Metalle erscheinen erst in etwas grösserer Konzentration. Die äusserst dünne Lamellenform der erwähnten Salze zweiwertiger Metalle bewirkt, dass die Salzabscheidung Wände bildet, zwischen denen die Mutterlauge wie in einem Kasten eingeschlossen ist, so dass die Flüssigkeiten oft ganz erstarren und auch bei nur geringer Salzmenge die Gefässe umgedreht werden können, ohne dass Mutterlauge ausfliesst. Saugt man die Salze ab, so besitzen sie schönen Schuppenglanz, am intensivsten wohl das Silbersalz. Sie schwinden beim Absaugen stark. Für die Analysen und Löslichkeitsbestimmungen wurden die Salze aus heissem Wasser mehrmals umkrystallisiert. In Übereinstimmung mit bereits in der älteren Literatur enthaltenen Angaben³⁾ wurde der Wassergehalt der Erdalkalisalze und des Bleisalzes zu 1 Mol., der aller anderen zweiwertigen Metalle zu 6 Mol., jedoch der des Magnesiumsalzes zu 4 Mol. gefunden⁴⁾. Das Silbersalz ist wasserfrei. Alle Hexahydrate bilden die erwähnten

¹⁾ B. 48, 743 (1915).

²⁾ B. 54, 971 (1921).

³⁾ Z. B. Merz, Z. 1868, 396, Erdmann und Nieszyllka, A. 361, 166 (1908); Euwes, R. 28, 298 (1908); O. N. Witt, B. 48, 743 (1915) u. a.

⁴⁾ Später erhielten wir auch das Magnesiumsalz mit sechs Mol. H_2O .

sehr dünnen Blättchen, die oft, jedoch nicht immer, den sechsseitigen Umriss („Benzolringform“) erkennen lassen. Bei äusserster Dünne erreichten diese Blättchen bis zu 1 cm Durchmesser. Auch das Magnesiumsalz (mit $4\text{H}_2\text{O}$) besitzt, in der Kälte gefällt, diese Form; in der Hitze krystallisiert es in palmwedelartigen Gebilden, die auch beim heiss krystallisierenden Cadmiumsalz beobachtet wurden. Auch beim Blei- und vielleicht auch beim Bariumsalz wurden diese Formen beobachtet, doch sind die Krystalle des Bariumsalzes nur klein, die des Bleisalzes ähneln den früher besprochenen hauptsächlich dann, wenn sie in der Hitze entstanden sind, sonst haben sie mehr den Habitus des Calcium- und Strontiumsalzes. Letztere sind nämlich zwar auch äusserst dünne sechsseitige Blättchen, sind aber meist zu warzenförmigen Gebilden miteinander verwachsen. Bei Vermischung der Lösungen zu ihrer Darstellung bleibt die Flüssigkeit anfangs kurze Zeit klar. Dann bilden sich an mehreren Punkten fast gleichzeitig die Krystallkeime, die bald durch die ganze Lösung fortwachsen.

Die Schwerlöslichkeit gewisser Salze der Naphthalin-2-sulfosäure kann zur Befreiung dieser Säure von Verunreinigungen benutzt werden. Zum Beispiel kann man das Ferrosalz aus der Lösung ausfällen, wobei dasjenige der l-Säure sowie der Disulfosäuren gelöst bleibt, und kann es dann durch Erwärmen mit Natriumhydroxyd in das Natriumsalz überführen. Diese Methode haben wir zur Reinigung unseres Ausgangsmaterials benutzt. Wir versuchten auch, die Salze zur quantitativen Bestimmung gewisser Schwermetalle zu verwerten, in der Hoffnung, dass dieselben bei Überschuss des Fällungsmittels besonders schwerlöslich werden würden. Man kann in der Tat annähernde Trennungen besonders der zwei- und dreiwertigen Metalle voneinander damit ausführen, doch gelang es uns nicht, die Methode soweit zu vervollkommen, dass wir sie empfehlen könnten. Immerhin halten wir eine solche Vervollkommnung für möglich.

Die Farbe der naphthalin-2-sulfonsauren Salze ist die der gewöhnlichen hydratischen Salze, zeichnet sich aber durch Mattigkeit und Mangel an Intensität aus, ähnlich wie dies z. B. auch bei den Benzoaten der Fall ist. Man hat den Eindruck, als wäre die gewöhnliche satte Farbe der Salzhydrate des Nickels, Kobalts, Kupfers, durch Beigabe einer grossen Menge farbloser Substanz abgeschwächt, die gefärbten Anteile gewissermassen nur in Verdünnung vorhanden. Die Farbenänderungen beim Erhitzen sind normal. Die Farbe des Kobaltsalzes ändert sich nach Austreibung zweier Wassermolekeln (bei 80°) nicht stark, während sie nach völliger Entwässerung einen Stich ins Violette bekommt. Das Nickelsalz ändert beim Entwässern seine Farbe nicht stark; das hellblaue Kupfersalz ist nach Verlust von 2 Wassermolekeln unverändert, nach völligem Entwässern gelbgrün.

Die Löslichkeiten beziehen sich auf die Temperatur von $16,5^\circ$ und sind auf wasserfreies Salz berechnet.

Die Entwässerung der Salze vollzieht sich leicht und ohne Zersetzung. Sehr charakteristisch ist die grosse Tendenz der entwässerten Verbindungen, das Wasser aus der Luft wieder anzuziehen. In wenigen

Stunden ist das Ausgangsgewicht beim Liegen an der Luft wieder erreicht.

Im folgenden wird auf Beschreibung des Salzes und Angabe der Analysenzahlen verzichtet, wenn hierüber bereits Angaben in der Literatur vorliegen.

In heissem Wasser sind alle Salze erheblich leichter löslich. Ältere Löslichkeitsbestimmungen vom Barium- und Calciumsalz (*Merz*), vom Bleisalz (*Erdmann* und *Nieszyka*) und vom Zinksalz (*Witt*) sind mit unseren Beobachtungen nicht genau übereinstimmend, wenn auch nicht sehr stark abweichend. Die Löslichkeitsbestimmungen der Alkalisalze (*Merz*, *Witt*) wurden von uns nicht wiederholt.

Bariumsalz. — Bei 140—150° wasserfrei.

Je 25 cm³ Lösung gaben 0,0398 gr, 0,0407 gr BaSO₄ entsprechend 3,844 gr Salz im Liter.

Strontiumsalz. — Bei 110° wasserfrei.

0,3550 gr Subst.: 0,1231 gr SrSO₄, 0,0138 gr H₂O.

| | | | | |
|---|---------|-------|------------------|-------|
| Sr(C ₁₀ H ₇ SO ₃) ₂ , 1 H ₂ O | Ber. Sr | 16,85 | H ₂ O | 3,47% |
| | Gef. „ | 16,55 | „ | 3,88% |

Je 50 cm³ Lösung gaben 0,1615 gr; 0,1615 gr SrSO₄, entsprechend 8,800 gr Salz im Liter.

Calciumsalz. — Bei 120° wasserfrei.

Je 50 cm³ Lösung gaben 0,1226 gr; 0,1228 gr CaO, entsprechend 19,872 gr Salz im Liter.

Magnesiumsalz. — Verliert bei 110° zwei Mol. H₂O, bei 140° die übrigen 2 Mol.

0,3031 gr Subst.: 0,0653 gr Mg₂P₂O₇; 0,1822 gr Subst.: 0,0256 gr H₂O.

| | | | | |
|---|---------|------|------------------|--------|
| Mg(C ₁₀ H ₇ SO ₃) ₂ , 4 H ₂ O | Ber. Mg | 4,76 | H ₂ O | 14,11% |
| | Gef. „ | 4,70 | „ | 14,05% |

Je 50 cm³ Lösung gaben 0,0260 gr Mg₂P₂O₇; 0,0250 gr Mg₂P₂O₇, entsprechend 2,008 gr Salz im Liter.

Bleisalz. — Verliert seine einzige Mol. Krystallwasser bei 115°.

Je 50 cm³ Lösung gaben 0,1321 gr; 0,1320 gr PbSO₄, entsprechend 5,408 gr Salz im Liter.

Zinksalz. — Verliert von seinen 6 Mol. H₂O zwei bei 80—90°, den Rest bei 110°.

Je 50 cm³ Lösung gaben 0,0735; 0,0735 gr Zn₂P₂O₇, entsprechend 4,620 gr Salz im Liter.

Mangansalz. — Schwach fleischfarben. Bei längerem Erhitzen der Lösung tritt infolge anfänglicher Hydrolyse allmählich Abscheidung geringer Mengen von höheren Manganoxiden ein. Verliert bei 90° 2—3 Mol. Krystallwasser, bei 140° wird es gänzlich wasserfrei, ohne seine Farbe wesentlich zu ändern; doch verliert es hierbei einen grossen Teil seines Glanzes.

0,2356 gr Subst.: 0,0318 gr MnSO₄; 1,0433 gr Subst.: 0,1948 gr H₂O.

| | | | | |
|---|---------|------|------------------|--------|
| Mn(C ₁₀ H ₇ SO ₃) ₂ , 6 H ₂ O | Ber. Mn | 9,53 | H ₂ O | 18,71% |
| | Gef. „ | 9,72 | „ | 18,70% |

Je 50 cm³ Lösung gaben 0,0499 gr; 0,0506 gr Mn₂P₂O₇, entsprechend 3,344 gr wasserfreies Salz im Liter.

Kobaltsalz. — 0,7100 gr Subst. verloren bei 70° 0,0078 gr, bei 140° noch 0,1220 gr H₂O. — 0,5838 gr Subst.: 0,1552 gr CoSO₄

| | | | | |
|---|---------|-------|------------------|--------|
| Co(C ₁₀ H ₇ SO ₃) ₂ , 6 H ₂ O | Ber. Co | 10,15 | H ₂ O | 18,59% |
| | Gef. „ | 9,90 | „ | 18,28% |

Je 25 cm³ Lösung gaben 0,0082 gr; 0,0080 gr Co, entsprechend 2,564 gr Salz im Liter.

Ferrosalz. — Hellgrün, etwas gelblich; hydrolysiert bei langem Erhitzen der Lösung unter Abscheidung von etwas Ferrihydroxyd. Verliert bei 80° zwei Mol. H₂O, bei 130° den Rest von vier Mol., ohne seine Farbe stark zu ändern.

0,1734 gr Subst.: 0,0240 gr Fe₂O₃; 0,7369 gr Subst.: 0,1352 gr H₂O.

| | | |
|---|--------------|-------------------------|
| Fe(C ₁₀ H ₇ SO ₃) ₂ , 6 H ₂ O | Ber. Fe 9,68 | H ₂ O 18,69% |
| | Gef. „ 9,68 | „ „ 18,32% |

Je 50 cm³ Lösung gaben 0,0204 gr Fe₂O₃, 0,0204 gr Fe₂O₃, entsprechend 2,432 gr im Liter.

Silbersalz. — Das Silbersalz ist im zerstreuten Tageslicht kaum lichtempfindlich; die Substanz nahm innerhalb einiger Monate nur mässig graue Farbe an; im direkten Sonnenlicht dagegen trat diese Färbung schon nach einer Stunde ein.

Je 25 cm³ der Lösung gaben 0,2000; 0,1998 gr AgCl, entsprechend 17,160 gr Salz im Liter.

Cadmiumsals. — Witt beobachtete, dass das Salz seine sechs Molekeln Krystallwasser bei 80° glatt abgibt. Wir vermochten bei 90° nur etwa die Hälfte des Wassers auszutreiben, den Rest bei 120°.

Je 50 cm³ der Lösung gaben 0,1654; 0,1652 gr Cd₂P₂O₇, entsprechend 8,720 gr Salz im Liter.

Nickelsalz. — Das Krystallwasser entweicht bei 120° vollkommen.

Je 25 cm³ der Lösung gaben 0,0952 gr; 0,0940 gr Nickel-dimethylglyoxim, entsprechend 3,546 gr Salz im Liter.

Kupfersalz. — Verliert bei 80° 2 Mol. H₂O (Witt beobachtete hier die Abgabe von 4 H₂O), bei 120° den Rest. Das Salz zeigt in wässriger Lösung Neigung zur Hydrolyse, die sich durch Zusatz einer kleinen Menge der freien Säure überwinden lässt.

Je 25 cm³ Lösung gaben 0,0438; 0,0440 gr Cu₂S entsprechend 10,532 gr Salz im Liter.

Salze der Anthracen-1-sulfonsäure.

Bereits das Natriumsalz dieser Säure ist recht schwer löslich. Daher liess sich die Herstellung der anderen Salze aus kalt gesättigter Lösung des Natriumsalzes nicht gut ausführen, sondern es wurden siedend gesättigte Lösungen des Natriumsalzes mit Lösungen der anderen Salze umgesetzt, dann noch siedend abfiltriert und das ausgefallene Produkt mit kaltem Wasser 24 Stunden stehen gelassen, damit es die ihm in der Kälte zukommende Menge Krystallwasser aufnahm. Nunmehr wurde gut ausgewaschen und mit dem Rückstand die Analyse und Löslichkeitsbestimmung vorgenommen. Alle Salzlösungen zeigen die blaue Fluoreszenz, die auch der Lösung der freien Säure zukommt. Die Salze bilden Krystalle, die denen der Naphthalin-2-sulfonsäure in ihrem sechsseitigen Umriss ähneln und wie diese äusserst dünn sind, so dass sie oft unter dem Mikroskop die Farben dünner Blättchen zeigen. Sie sind jedoch viel kleiner als die der Naphthalin-2-sulfonsäure, wohl im Zusammenhang mit ihrer geringeren Löslichkeit, die auch in der Siedehitze hervortritt. Die Salze der Erdalkalien enthalten drei Molekeln Wasser, das des Magnesiums vier, das des Kupfers, Zinks, Nickels, Kobalts und Mangans sechs. Das Silbersalz ist wasserfrei. Die Löslichkeit des Strontiumsalzes übertrifft die des Barium- wie des Calciumsalzes, trotz gleichen

Wassergehaltes, erheblich. Damit steht vielleicht der merkliche Farbenunterschied der Salze in Zusammenhang: während das Bariumsalz noch fast weiss ist, ist das Strontiumsalz deutlich gelb, das Calciumsalz sogar bräunlich-gelb gefärbt. Bei den Schwermetallsalzen tritt die gelbe Farbe noch deutlicher hervor, so dass sie nicht nur beim Mangansalz, sondern auch beim Nickelsalz und beim Kobaltsalz die Färbung des Kations völlig übertönt; sogar das Kupfersalz besitzt die fast gleiche gelbe Färbung; es ist nur so wenig grün getönt, dass es von den vorerwähnten Salzen kaum zu unterscheiden ist. Entwässert man jedoch das Kobaltsalz, so wird es himmelblau. Versetzt man die schwach gefärbte Lösung des Natriumsalzes mit Magnesiumsulfat, so färbt sie sich intensiv gelb, noch ehe der Ausfall des Magnesiumsalzes eintritt. Diese Tatsachen sprechen dafür, dass die den gelben Salzen entsprechende Salzkonstitution nicht vorhanden ist, wenn, wie beim Bariumsalz, diese Färbung zurücktritt oder wie beim entwässerten Kobaltsalz einer anderen Platz macht. Denn die Intensität der Gelbfärbung ist nicht gross und es wäre nicht einzusehen, weshalb sie z. B. die rote Farbe der $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]$ -Ionen ganz verdecken sollte, wenn solche Ionen vorhanden wären. Das Silbersalz hat metallischen Glanz, färbt sich aber leicht dunkel, besonders beim Liegen in trockenem Zustande. Der Glanz der anderen Salze ist seidenartig. Sie verlieren das Krystallwasser bei 180° , können aber oft noch wesentlich höher ohne Zersetzung erhitzt werden. Beim Erhitzen auf $240\text{--}250^\circ$ schwellen einige der Salze (z. B. Mg-, Zn-Salz) auffallend stark auf, ohne zunächst viel an Gewicht zu verlieren. Einige verglimmen beim Erhitzen an der Luft, ohne vorher zu schmelzen.

Calciumsalz. — 0,2192 gr Subst.: 0,0190 gr H_2O , 0,0488 gr CaSO_4 .

| | | | | |
|---|---------|------|----------------------|-------|
| $\text{Ca}(\text{C}_{14}\text{H}_9\text{SO}_3)_2, 3 \text{H}_2\text{O}$ | Ber. Ca | 6,57 | H_2O | 8,88% |
| | Gef. „ | 6,55 | „ | 8,67% |

100 cm^3 Lösung gaben 0,0066 gr CaSO_4 , entsprechend 0,0269 gr wasserfreiem Salz.

Strontiumsalz. — Das entwässerte Salz nimmt aus der Luft das Wasser nur langsam wieder auf.

0,3780 gr Subst.: 0,1042 gr SrSO_4 , 0,0302 gr H_2O .

| | | | | |
|---|---------|-------|----------------------|-------|
| $\text{Sr}(\text{C}_{14}\text{H}_9\text{SO}_3)_2, 3 \text{H}_2\text{O}$ | Ber. Sr | 13,36 | H_2O | 8,23% |
| | Gef. „ | 13,15 | „ | 7,99% |

75 cm^3 Lösung gaben 0,0264 gr SrSO_4 , entsprechend 0,0867 gr wasserfreiem Salz.

Bariumsalz. — 0,3602 gr Subst.: 0,1187 gr BaSO_4 , 0,0266 gr H_2O

| | | | | |
|---|---------|-------|----------------------|-------|
| $\text{Ba}(\text{C}_{14}\text{H}_9\text{SO}_3)_2, 3 \text{H}_2\text{O}$ | Ber. Ba | 19,47 | H_2O | 7,65% |
| | Gef. „ | 19,39 | „ | 7,38% |

150 cm^3 Lösung gaben 0,0370 gr BaSO_4 , entsprechend 0,6904 gr wasserfreiem Salz.

Magnesiumsalz. — 0,4046 gr Subst.: 0,0730 gr MgSO_4 , 0,0472 gr H_2O .

| | | | | |
|---|---------|------|----------------------|--------|
| $\text{Mg}(\text{C}_{14}\text{H}_9\text{SO}_3)_2, 4 \text{H}_2\text{O}$ | Ber. Mg | 3,98 | H_2O | 11,79% |
| | Gef. „ | 3,65 | „ | 11,67% |

100 cm^3 Lösung gaben 0,0178 gr MgSO_4 , entsprechend 0,0799 gr wasserfreiem Salz.

- Zinksalz. — Hydratisiert sich, entwässert, an der Luft nur langsam wieder.
 0,3286 gr Subst.: 0,0814 gr $ZnSO_4$, 0,0530 gr H_2O .
 $Zn(C_{14}H_9SO_3)_2, 6 H_2O$ Ber. Zn 9,51 H_2O 15,71%
 Gef. „ 10,08 „ 16,10%
- 75 cm³ Lösung gaben 0,0104 gr $ZnSO_4$, entsprechend 0,0374 gr wasserfreiem Salz.
- Kobaltsalz. — 0,3752 gr Subst.: 0,0866 gr Co, 0,0600 gr H_2O .
 $Co(C_{14}H_9SO_3)_2, 6 H_2O$ Ber. Co 8,66 H_2O 15,85%
 Gef. „ 8,77 „ 16,00%
- 150 cm³ Lösung gaben 0,0158 gr $CaSO_4$, entsprechend 0,0586 gr wasserfreiem Salz.
- Nickelsalz. — 0,4150 gr Subst.: 0,1806 gr Ni-Dimethylglyoxim, 0,0620 gr H_2O
 $Ni(C_{14}H_9SO_3)_2, 6 H_2O$ Ber. Ni 8,62 H_2O 15,86%
 Gef. „ 8,84 „ 14,94%
- 100 cm³ Lösung gaben 0,0068 gr $NiSO_4$, entsprechend 0,0253 gr wasserfreiem Salz.
- Kupfersalz. — 0,2598 gr Subst.: 0,0304 gr CuO , 0,0404 gr H_2O .
 $Cu(C_{14}H_9SO_3)_2, 6 H_2O$ Ber. Cu 9,27 H_2O 15,75%
 Gef. „ 9,34 „ 15,55%
- 150 cm³ Lösung gaben 0,0166 gr CuO , entsprechend 0,1209 gr wasserfreiem Salz.
- Mangansalz. — 0,2150 gr Subst.: 0,0500 gr $MnSO_4$, 0,0340 gr H_2O .
 $Mn(C_{14}H_9SO_3)_2, 6 H_2O$ Ber. Mn 8,12 H_2O 15,97%
 Gef. „ 8,46 „ 15,82%
- 100 cm³ Lösung gaben 0,0126 gr $MnSO_4$, entsprechend 0,0477 gr wasserfreiem Salz.
- Silbersalz. — 0,1820 gr Subst.: 0,0546 gr Ag.
 $AgC_{14}H_9SO_3$ Ber. Ag 29,56 Gef. Ag 30,00%
- 150 cm³ Lösung gaben 0,0346 gr Ag, entsprechend 0,0885 gr wasserfreiem Salz.

Salze der Anthracen-2-sulfonsäure.

Die Darstellung der Salze erfolgte wie die der Anthracen-1-sulfonsäure. In Farbe und Aussehen sind sie von den Salzen der 1-Säure kaum zu unterscheiden; auch hier ist das Bariumsalz weiss, das Strontiumsalz gelblich, das Calciumsalz ganz gelb. Auch in Lösung zeigen sich Farbenumschläge; versetzt man z. B. die Lösung des Natriumsalzes mit Magnesiumsulfat in der Hitze, so färbt sie sich sofort viel stärker gelb. Das Ausfallen des Salzes beginnt jedoch erst nach einigen Sekunden, ist dann aber sehr bald beendet. Auch die Schwermetallsalze mit sonst gefärbten Metallionen sind fast rein gelb, mit einem Stich ins Grünliche. Entwässert ist jedoch das Kobaltsalz himmelblau, das Kupfersalz schokoladebraun. Das Silbersalz krystallisiert wasserfrei, die drei Erdalkalisalze mit je drei Mol. H_2O , das Magnesiumsalz mit 4 und die anderen untersuchten Schwermetallsalze mit 6 Mol. H_2O . Bei 180° werden die Salze meist wasserfrei, können aber ohne weitere Zersetzung über 200° erhitzt werden. Das verlorene Krystallwasser wird an der Luft nur sehr langsam wieder aufgenommen, im Gegensatz zu den Salzen der Naphthalin-2-sulfonsäure. Beim Erhitzen an der Luft verglimmen viele der Salze, ohne vorher zu schmelzen.

Calciumsalz. — 0,3446 gr Subst.: 0,0824 gr $CaSO_4$, 0,0134 gr H_2O

$Ca(C_{14}H_9SO_3)_2, H_2O$ Ber. Ca 7,02 H_2O 3,15%
 Gef. „ 7,04 „ 3,89%

125 cm³ Lösung gaben 0,0048 gr $CaSO_4$, entsprechend 0,0196 gr wasserfreiem Salz.

| | | |
|--|---------------|-------------------------|
| Strontiumsalsz. — 0,2685 gr Subst.: 0,0788 gr SrSO ₄ , 0,0084 gr H ₂ O | | |
| Sr(C ₁₄ H ₉ SO ₃) ₂ , H ₂ O | Ber. Sr 14,13 | H ₂ O 2,90% |
| | Gef. „ 14,00 | „ 3,13% |
| Bariumsalsz. — 0,1998 gr Subst.: 0,0690 gr BaSO ₄ , 0,0036 gr H ₂ O | | |
| Ba(C ₁₄ H ₉ SO ₃) ₂ , H ₂ O | Ber. Ba 20,52 | H ₂ O 2,68% |
| | Gef. „ 20,31 | „ 1,80% |
| 175 cm ³ Lösung gaben 0,0030 gr BaSO ₄ , entsprechend 0,0084 gr wasserfreiem Salz. | | |
| Magnesiumsalsz. — 0,1890 gr Subst.: 0,0354 gr MgSO ₄ , 0,0208 gr H ₂ O | | |
| Mg(C ₁₄ H ₉ SO ₃) ₂ , 4 H ₂ O | Ber. Mg 3,98 | H ₂ O 11,79% |
| | Gef. „ 3,78 | „ 11,03% |
| 175 cm ³ Lösung gaben 0,0030 gr MgSO ₄ , entsprechend 0,0135 gr wasserfreiem Salz. | | |
| Zinksalsz. 0,2446 gr Subst.: 0,0572 gr ZnSO ₄ , 0,0386 gr H ₂ O. | | |
| Zn(C ₁₄ H ₉ SO ₃) ₂ , 6 H ₂ O | Ber. Zn 9,51 | H ₂ O 15,71% |
| | Gef. „ 9,58 | „ 15,78% |
| 175 cm ³ Lösung gaben 0,0036 gr ZnSO ₄ , entsprechend 0,0130 gr wasserfreiem Salz. | | |
| Kobaltsalsz. 0,3858 gr Subst.: 0,0888 gr CoSO ₄ , 0,0548 gr H ₂ O | | |
| Co(C ₁₄ H ₉ SO ₃) ₂ , 6 H ₂ O | Ber. Co 8,66 | H ₂ O 15,85% |
| | Gef. „ 8,76 | „ 14,21% |
| 200 cm ³ Lösung gaben 0,0028 gr CoSO ₄ , entsprechend 0,0104 gr wasserfreiem Salz. | | |
| Nickelsalsz. 0,4634 gr Subst.: 0,1997 gr Ni-Dimethylglyoxim, 0,0735 gr H ₂ O. | | |
| Ni(C ₁₄ H ₉ SO ₃) ₂ , 6 H ₂ O | Ber. Ni 8,62 | H ₂ O 15,86% |
| | Gef. „ 8,75 | „ 15,85% |
| 150 cm ³ Lösung gaben 0,0009 gr NiO, entsprechend 0,0069 gr wasserfreiem Salz. | | |
| Cadmiumsalsz. 0,4796 gr Subst.: 0,1387 gr CdO, 0,0686 gr H ₂ O | | |
| Cd(C ₁₄ H ₉ SO ₃) ₂ , 6 H ₂ O | Ber. Cd 15,36 | H ₂ O 14,70% |
| | Gef. „ 15,59 | „ 14,30% |
| 150 cm ³ Lösung gaben 0,0046 gr CdSO ₄ , entsprechend 0,0139 gr wasserfreiem Salz. | | |
| Mangansalsz. 0,3830 gr Subst.: 0,0600 gr H ₂ O, 0,0854 gr MnSO ₄ . | | |
| Mn(C ₁₄ H ₉ SO ₃) ₂ , 6 H ₂ O | Ber. Mn 8,12 | H ₂ O 15,97% |
| | Gef. „ 8,11 | „ 15,66% |
| 175 cm ³ Lösung gaben 0,0026 gr MnSO ₄ , entsprechend 0,0098 gr wasserfreiem Salz. | | |

Salze der Naphthalin-2-oxy-6-sulfonsäure.

Die Salze wurden aus der noch schwach lauwarmen 0,25-normalen (übersättigten) Lösung des Natriumsalzes durch Zusatz der äquivalenten Menge der normalen Metallsalzlösungen erhalten. Das Calciumsalz wurde nicht erhalten, statt seiner krystallisierte nach längerem Stehen das Natriumsalz aus der für dieses übersättigten Lösung. Die meisten Salze sind äusserlich denen der Naphthalin-2-sulfonsäure sehr ähnlich; sie bilden sehr dünne, scharf begrenzte Blättchen (im abgeblendeten Licht Farben dünner Blättchen zeigend) und besitzen starken Perlglanz. Ein etwas anderes Aussehen zeigen die untereinander ähnlichen Salze des Natriums, Strontiums und Silbers; das Strontiumsalsz bildet dünne Prismen, die federartig gruppiert sind. Dieses Salz zeichnet sich auch durch sofortigen Beginn der Krystallisation aus, während die anderen stark zu Übersättigung neigen und z. T. erst nach Impfung mit einem isomorphen Salz krystallisierten. Das Quecksilbersalsz fiel

nicht aus. — Die Salze verlieren das Krystallwasser bei 130°; nur beim Zink-, Kobalt- und vor allem beim Nickelsalz ist höheres Erhitzen nötig.

Bariumsalz. — Beginn der Krystallisation nach fünf Minuten. Ende nach etwa 12 Minuten. Die Krystallisation geht von wenigen Punkten aus.

0,1851 gr Subst.: 0,0268 gr H₂O (135°), 0,0662 gr BaSO₄.
 (C₁₀H₇SO₄)₂Ba, 6 H₂O Ber. Ba 19,87 H₂O 15,62%
 Gef. „ 20,00 „ 14,48%

15 cm³ Lösung gaben 0,1070 gr BaSO₄, entsprechend 17,420 gr (hier wie im folgenden stets wasserfreiem) Salz im Liter.

Strontiumsalz. — Die Lösung erstarrt völlig.

0,2063 gr Subst.: 0,0368 gr H₂O (130°), 0,0604 gr SrSO₄.
 (C₁₀H₇SO₄)₂Sr, 6 H₂O Ber. Sr 13,65 H₂O 16,83%
 Gef. „ 13,97 „ 17,84%

15 cm³ Lösung gaben 0,0574 gr SrSO₄, entsprechend 11,112 gr Salz im Liter.

Magnesiumsalz. — Beginn der Krystallisation nach etwa 2 Minuten, Ende nach etwa 10 Minuten.

0,1709 gr Subst.: 0,0397 gr H₂O (170°), 0,0284 gr MgSO₄.
 Mg(C₁₀H₇SO₄)₂, 8 H₂O Ber. Mg 3,96 H₂O 23,44%
 Gef. „ 4,04 „ 23,23%

15 cm³ Lösung gaben 0,0370 gr MgSO₄, entsprechend 9,640 gr Salz im Liter.

Der Wasserverlust bei 135° war bereits 8 Mol. nahegekommen. — Bei denjenigen Salzen, bei denen keine Wasserverlust-Messungen oberhalb 135° angegeben sind, wurden gleichfalls solche bis 170° vorgenommen, verliefen jedoch ohne Gewichtsverlust.

Zinksalz. — Bei 135° hatte der Wasserverlust 0,0299 gr, entsprechend 16,95% betragen.

0,1682 gr Subst.: 0,0354 gr H₂O (170°), 0,0215 gr ZnO.
 Zn(C₁₀H₇SO₄)₂, 8 H₂O Ber. Zn 9,98 H₂O 21,97%
 Gef. „ 10,27 „ 21,05%

10 cm³ Lösung gaben 0,0276 gr ZnSO₄, entsprechend 8,740 gr Salz im Liter.

Beginn der Krystallisation nach etwa 2, Ende nach etwa 5 Minuten.

Mangansalz. — Krystallisationsbeginn nach 1 Minute, schnelles Fortschreiten. Die Lösung erstarrt völlig und die Krystalle sind, der schnelleren Krystallisation wegen, kleiner als beim Magnesiumsalz.

0,1694 gr Subst.: 0,0373 gr H₂O (130°), 0,0409 gr Mn SO₄.
 Mn(C₁₀H₇SO₄)₂, 8 H₂O Ber. Mn 8,51 H₂O 22,33%
 Gef. „ 8,78 „ 22,06%

15 cm³ Lösung gaben 0,0542 gr MnSO₄, entsprechend 12,00 gr Salz im Liter.

Cadmiumsalz. — Die Lösung blieb eine Stunde klar. Sie krystallisierte, als mit dem Kupfersalz geimpft wurde.

0,1591 gr Subst.: 0,0291 gr H₂O (130°), 0,0498 gr CdSO₄.
 Cd(C₁₀H₇SO₄)₂, 7 H₂O Ber. Cd 16,42 H₂O 18,41%
 Cd(C₁₀H₇SO₄)₂, 6 H₂O Ber. „ 16,87 „ 16,20%
 Gef. „ 16,88 „ 18,72%

Bis 170° trat kein weiterer Wasserverlust ein.

10 cm³ Lösung gaben 0,0590 gr Cd₂P₂O₇, entsprechend 16,510 gr Salz im Liter.

Nickelsalz. — Beginn der Krystallisation nach etwa 5 Sekunden, Ende nach einer Minute.

0,1520 gr Subst.: 0,0317 gr H₂O (210°); 0,1680 gr Subst.: 0,0669 gr Ni-Dimethylglyoxim.
 Ni(C₁₀H₇SO₄)₂, 8 H₂O Ber. Ni 9,05 H₂O 22,22%
 Gef. „ 8,94 „ 20,86%

Das Wasser wird hier schwieriger als bei den anderen Salzen abgegeben. Bei 130° entwichen nur etwa 4 Mol., bei 170° deren 6. Schon bei dieser Entwässerungsstufe hatte das Salz seine grüne Farbe verloren und war fast weiss geworden.

20 cm³ Lösung gaben 0,0606 gr Ni-Dimethylglyoxim, entsprechend 5,290 gr Salz im Liter.

Kobaltsalz. — Wie das Nickelsalz, rosa.

| | | | |
|-------------------|---|------------------------------------|-------------------------------|
| 0,1511 gr Subst.: | 0,0263 gr H ₂ O (135°), | 0,0328 gr H ₂ O (170°), | 0,0377 gr CoSO ₄ . |
| | Co(C ₁₀ H ₇ SO ₄) ₂ , 8 H ₂ O | Ber. Co 9,09 | H ₂ O 22,10% |
| | | Gef. „ 9,49 | „ 21,71% |

Der Wasserverlust bei 135° hatte etwa 6 Mol. betragen, der Rückstand war noch rosa. Nach völliger Entwässerung ist das Salz mattviolett.

50 cm³ Lösung gaben 0,0768 gr CoSO₄, entsprechend 5,004 gr Salz im Liter.

Kupfersalz. — Die Abscheidung beginnt nach 5 Minuten und ist in etwa einer halben Stunde beendet. Mehrere mm grosse, hellblaue Plättchen, ähnlich dem Magnesiumsalz. Das Salz wurde bei 130° rotbraun und erlitt bereits geringe Zersetzung, weshalb nicht höher erhitzt wurde. Der Rückstand ist hygroskopisch. Die Wasserabgabe betrug hier bereits mehr als sechs Mol.

| | | |
|---|------------------------------|----------------------------|
| 0,1529 gr Subst.: | 0,0185 gr Cu ₂ S, | 0,0280 gr H ₂ O |
| (C ₁₀ H ₇ SO ₄) ₂ Cu, 7 H ₂ O | Ber. Cu 9,91 | H ₂ O 19,83% |
| (C ₁₀ H ₇ SO ₄) ₂ Cu, 8 H ₂ O | Ber. „ 9,73 | „ 22,08% |
| | Gef. „ 9,66 | „ 18,31% |

20 cm³ Lösung gaben 0,0596 gr CuCNS, entsprechend 12,485 gr Salz im Liter.

Bleisalz. — Krystallisiert wie das Bariumsalz, gleichfalls nur von wenigen Punkten der Lösung aus.

| | | |
|---|------------------------------------|-------------------------------|
| 0,1652 gr Subst.: | 0,0237 gr H ₂ O (170°), | 0,0654 gr PbSO ₄ . |
| Pb(C ₁₀ H ₇ SO ₄) ₂ , 6 H ₂ O | Ber. Pb 27,21 | H ₂ O 14,19% |
| | Gef. „ 27,04 | „ 14,35% |

15 cm³ Lösung gaben 0,1264 gr PbSO₄, entsprechend 18,140 gr Salz im Liter.

Natriumsalz.

| | | |
|---|------------------------------------|---|
| 0,1816 gr Subst.: | 0,0202 gr H ₂ O (210°), | 0,0448 gr Na ₂ SO ₄ |
| C ₁₀ H ₇ SO ₄ Na, 2 H ₂ O | Ber. Na 8,16 | H ₂ O 12,76% |
| | Gef. „ 7,99 | „ 11,13% |

Salze der 1-Chlornaphthalin-5-sulfosäure.

Die Salze wurden aus lauwarmer, 0,25-normaler Lösung des Natriumsalzes durch Zugabe der normalen Lösung des anderen Salzes in äquivalenter Menge dargestellt. Das Magnesium- und Quecksilbersalz krystallisiert dabei nicht; Barium-, Strontium- und Calciumsalz krystallisieren in Form von Sternchen, und zwar die beiden ersteren sofort, das Calciumsalz — dessen Sternchen aus Verwachsungen kleiner Plättchen besteht — erscheint nach sehr kurzer Zeit. Auch das Bleisalz erscheint sofort, ist aber sehr klein krystallisiert. Von den anderen Salzen krystallisiert das Nickelsalz sehr bald, das Kobaltsalz erst nach einiger Zeit, das Kupfersalz noch später, am spätesten die Salze des Cadmiums, Zinks und Mangans. Alle diese Salze bilden, wie auch das sofort ausfallende Silbersalz, ziemlich grosse, sechsseitige Plättchen von bedeutender Dünne. Die Salze des Zinks, Kobalts und Nickels besitzen starken Fischschuppenglanz, der auch bei der Entwässerung bleibt. Auffallend ist die äusserst matte Farbe, die beim Nickel- und Kupfersalz fast weiss ist, sich beim Kupfer- und Nickelsalz auch bei der Ent-

wässerung nicht ändert, während das Kobaltsalz ein schwaches Hellviolett annimmt. Das Mangansalz bildet kleine, übereinandergelagerte bräunliche Platten, die spröde sind und fest am Glase haften. Der Krystallwassergehalt der Salze ist kleiner, wie bei den Salzen der Sulfonsäuren, die die SO_3H -Gruppe in 2-Stellung besitzen.

Bariumsalz. — 0,1603 gr Subst.: 0,0097 gr H_2O (130°); 0,1882 gr Subst.: 0,0693 gr BaSO_4 .

$(\text{C}_{10}\text{H}_6\text{SO}_3\text{Cl})_2\text{Ba}, 2 \text{H}_2\text{O}$ Ber. Ba 20,88 H_2O 5,49%
Gef. „ 21,67 „ 5,05%

75 cm^3 Lösung gaben 0,0777 gr BaSO_4 , entsprechend 2,750 gr Salz im Liter.

Strontiumsalmz. — 0,2244 gr Subst.: 0,0185 gr H_2O (160°), 0,0659 gr SrSO_4 .

$(\text{C}_{10}\text{H}_6\text{SO}_3\text{Cl})_2\text{Sr}, 3 \text{H}_2\text{O}$ Ber. Sr 14,03 H_2O 7,68%
Gef. „ 14,01 „ 8,24%

50 cm^3 Lösung gaben 0,0886 gr SrSO_4 , entsprechend 5,512 gr Salz im Liter.

Calciumsalmz. — 0,1608 gr Subst.: 0,0082 gr H_2O (160°), 0,0388 gr CaSO_4 .

$(\text{C}_{10}\text{H}_6\text{SO}_3\text{Cl})_2\text{Ca}, 1\frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ Ber. Ca 7,25 H_2O 5,10%
Gef. „ 7,11 „ 5,14%

50 cm^3 Lösung gaben 0,0484 gr CaSO_4 , entsprechend 3,726 gr Salz im Liter.

Kupfersalmz. — 0,2037 gr Subst.: 0,0251 gr H_2O (200°), 0,0253 gr Cu_2S .

$(\text{C}_{10}\text{H}_6\text{SO}_3\text{Cl})_2\text{Cu}, 4 \text{H}_2\text{O}$ Ber. Cu 10,28 H_2O 11,64%
Gef. „ 9,92 „ 12,04%

20 cm^3 Lösung gaben 0,0484 gr CuCNS , entsprechend 10,880 gr Salz im Liter.

Mangansalmz. — 0,1608 gr Subst.: 0,0063 gr H_2O (205°), 0,0422 gr MnSO_4

$(\text{C}_{10}\text{H}_6\text{SO}_3\text{Cl})_2\text{Mn}, \text{H}_2\text{O}$ Ber. Mn 9,88 H_2O 3,24
Gef. „ 9,55 „ 3,92

50 cm^3 Lösung gaben 0,1040 gr MnSO_4 , entsprechend 7,420 gr Salz im Liter.

Nickelsalmz. — 0,1975 gr Subst.: 0,0219 gr H_2O (205°), 0,0888 gr Ni-Dimethylglyoxim.

$(\text{C}_{10}\text{H}_6\text{SO}_3\text{Cl})_2\text{Ni}, 4 \text{H}_2\text{O}$ Ber. Ni 9,57 H_2O 11,73%
Gef. „ 9,13 „ 11,03%

35 cm^3 Lösung gaben 0,1154 gr Ni-Dimethylglyoxim, entsprechend 6,180 gr Salz im Liter.

Kobaltsalmz. — 0,1594 gr Subst.: 0,0187 gr H_2O (205°), 0,0391 gr CoSO_4 .

$(\text{C}_{10}\text{H}_6\text{SO}_3\text{Cl})_2\text{Co}, 4 \text{H}_2\text{O}$ Ber. Co 9,60 H_2O 11,73%
Gef. „ 9,33 „ 11,74%

50 cm^3 Lösung gaben 0,1014 gr CoSO_4 , entsprechend 7,092 gr Salz im Liter.

Zinksalmz. — 0,2002 gr Subst.: 0,0222 gr H_2O (205°), 0,0608 gr ZnNH_4PO_4 .

$(\text{C}_{10}\text{H}_6\text{SO}_3\text{Cl})_2\text{Zn}, 4 \text{H}_2\text{O}$ Ber. Zn 10,54 H_2O 11,61%
Gef. „ 10,42 „ 11,09%

20 cm^3 Lösung gaben 0,0742 gr ZnSO_4 , entsprechend 12,050 gr Salz im Liter.

Bleisalmz. — 0,1614 gr Subst.: 0,0105 gr H_2O (190°). 0,3676 gr Subst.: 0,1496 gr PbSO_4 .

$(\text{C}_{10}\text{H}_6\text{SO}_3\text{Cl})_2\text{Pb}, 2\frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ Ber. Pb 28,10 H_2O 6,10%
Gef. „ 27,80 „ 6,32%

50 cm^3 Lösung gaben 0,0440 gr PbSO_4 , entsprechend 2,004 gr Salz im Liter.

Silbersalmz. — 0,1812 gr Subst.: 0,0697 gr AgCl .

$\text{C}_{10}\text{H}_6\text{SO}_3\text{ClAg}$ Ber. Ag 28,02 Gef. Ag 28,97%

75 cm^3 Lösung gaben 0,1278 gr Ag , entsprechend 5,509 gr Salz im Liter.

Bern, Anorganisches Laboratorium der Universität.

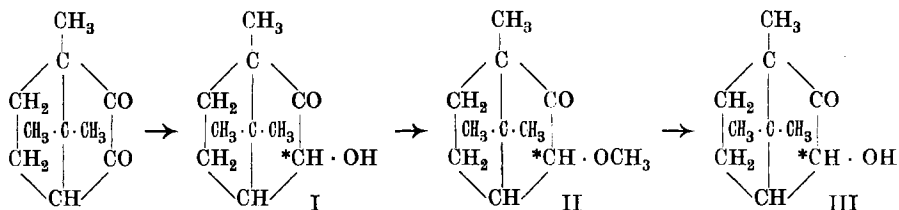
Zur Konstitution und Molekelgrösse der Oxycampher

von P. Karrer und Noritaka Takashima.

(26. III. 25.)

Der Methyläther des α -Oxycamphers zeigt, entgegen dem Campher selbst, keinen ausgesprochenen Geruch. Dies ist auffallend und bewegte uns dazu, die Verbindung auf ihre Molekulargrösse zu prüfen.

In der Literatur sind verschiedene Oxycampher beschrieben. Der α -Oxycampher, der bisher nach Bild I formuliert wird, entsteht nach O. Manasse¹⁾ aus Campherchinon durch Reduktion mittelst Essigsäure und Zinkstaub.



Er geht sehr leicht — schon durch Einwirkung 7-proz. methylalkoholischer Salzsäure bei gewöhnlicher Temperatur — in den Methyläther über, dem man bisher Formel II gab; letzterer liefert durch Verseifung mit kalter Salzsäure den mit dem α -Oxycampher isomeren β -Oxycampher III, der sich von der α -Verbindung durch Konfigurationsänderung an dem mit * bezeichneten Kohlenstoffatom unterscheiden müsste²⁾. Durch Ätherifizierung des β -Oxycamphers entsteht derselbe Methyläther wie aus α -Oxycampher³⁾.

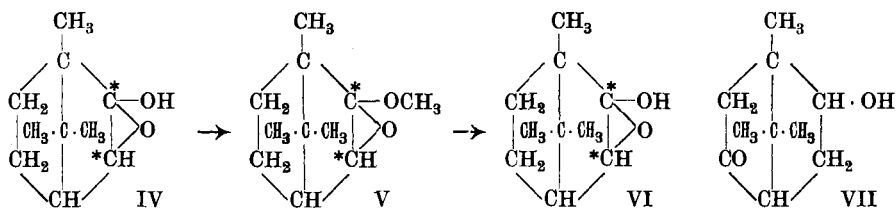
Die überaus leichte Bildung des α -Oxycampher-methyläthers und seine ebenso leichte Verseifbarkeit machen es wahrscheinlich, dass seine Formel wie die anderer α -Oxyketon-äther als Cycloacetal im Sinne der Formel V zu schreiben ist; bewiesen wird sie durch den Umstand, dass der Methyläther, wie wir feststellten, keine Carbonylreaktionen zeigt, und weder ein Semicarbazon noch ein Phenylhydrazon liefert. Für α -

¹⁾ B. 30, 659 (1897); 35, 3811 (1902).

²⁾ Ein Beweis, dass α -Oxycampher stereochemisch einheitlich ist, liegt nicht vor. Durch Reduktion des Campherchinons zu Oxycampher entsteht ein neues asymmetrisches C-Atom und es ist darum möglich, dass der α -Oxycampher eine Mischung stereoisomerer Formen repräsentiert. — Unter Zugrundelegung von Formel IV für Oxycampher bilden sich durch Reduktion des Campherchinons zu Oxycampher sogar 2 neue asymmetrische C-Atome und die Zahl der möglichen Isomeren wächst entsprechend. Die Unsicherheit bezüglich der stereochemischen Einheitlichkeit des α -Oxycamphers erschwert eine richtige Beurteilung der Eigenschaftsunterschiede, die an den Derivaten (Oxim, Semicarbazon) von α - und β -Oxycampher beobachtet wurden.

³⁾ B. 35, 3817 (1902).

bezw. β -Oxycampher sind die Formeln IV und VI vorzuziehen, die sich durch Konfigurationsänderung an einem der gesternten C-Atome unterscheiden.



Während der Methylierung des α -Oxycamphers oder bei der Verseifung des entstandenen Methylderivates findet eine Konfigurationsänderung statt. Dieser Erscheinung begegnet man bekanntlich bei der Glucosidifizierung der echten Zucker sehr häufig.

Die Molekulargewichtsbestimmungen der beiden Oxycampher und des Methyläthers wurden in Bromoform, Benzol und Campher durchgeführt. Zum Vergleich wurde noch der p-Oxycampher¹⁾ VII beigezogen.

Über die gefundenen Molekulargewichte gibt folgende Tabelle Aufschluss:

| | Berechnet | | Gefunden | | |
|--------------------------------------|---------------------------|-------------------------------|----------------------|----------------------|-----------------------|
| | | | in Bromoform | in Benzol | in Campher |
| α -Oxycampher | $C_{10}H_{16}O_2 = 168,1$ | $(C_{10}H_{16}O_2)_2 = 336,2$ | 351; 357 369; 301 | 209; 191 199; 199 | ungenügend löslich |
| β -Oxycampher | $C_{10}H_{16}O_2 = 168,1$ | $(C_{10}H_{16}O_2)_2 = 336,2$ | 389,9; 369,8 | 217; 229 | ungenügend lösl. |
| α -Oxycampher- methyläther | $C_{11}H_{18}O_2 = 182,1$ | $(C_{11}H_{18}O_2)_2 = 364,2$ | 348 | 322 | 356; 359 |
| p-Oxycampher | $C_{10}H_{16}O_2 = 168,1$ | $(C_{10}H_{16}O_2)_2 = 336,2$ | 473; 420; 420 | 178; 161 | ungenügend lösl. |

Die Zusammenstellung zeigt, dass α -Oxycampher und β -Oxycampher in Bromoform dimolekular auftreten, aber in Benzol nur wenig über den monomolekularen Zustand hinaus assoziiert sind²⁾. α -Oxycampher-methyläther ist in Bromoform, in Benzol und in Campher dimolekular.

Der zum Vergleich beigezogene p-Oxycampher besitzt in Benzol einfache Molekelgröße, ist aber in Bromoform ebenfalls stark assoziiert.

Die dimeren Formen der Äthyl- bzw. Methyl-cycloacetale einfacher α -Oxyaldehyde und α -Oxyketone, z. B. des Glykolaldehyds, Acetols, Acetoins und anderer, werden neuerdings von *M. Bergmann*³⁾

¹⁾ *H. Schrötter*, *M.* **2**, 224 (1881); *J. Bredt* und *Aug. Goeb*, *J. pr.* [2] **101**, 273 (1921).

²⁾ Von einem Oxycampher, dessen Natur nicht näher bezeichnet wird, hat bereits *E. Rimini* in Benzol Molekulargewichte bestimmt, und als Mittelwert aus 10 Bestimmungen 251 gefunden. *G.* **33**, II, 191 (1909).

³⁾ *B.* **54**, 2151 (1921); *A.* **436**, 173 (1924); **438**, 280 (1924). Vgl. auch *H. O. L. Fischer* und *H. Hildebrand*, *B.* **57**, 707 (1924).

als Assoziat der einfachen Molekel und nicht mehr, wie dies früher geschah, als Verbindungen mit heterocyclischem Sechsering gedeutet. Der Grund der veränderten Auffassung liegt darin, dass einzelne dieser Substanzen beim Verdampfen im Vakuum monomolekular werden.

α - und β -Oxycampher und α -Oxycampher-methyläther gehören zweifellos auch in die Gruppe polymerer Oxyaldehyde und Oxyketone, die in den polymeren Kohlenhydraten ihre kompliziertesten Vertreter hat. Während sich der α -Oxycampher-methyläther in allen verwendeten Lösungsmitteln als dimolekular erwies, zeigen α - und β -Oxycampher die sehr interessante Eigenschaft, ihren Assoziationszustand mit dem Lösungsmittel zu wechseln. Bei ihnen darf man daher eine strukturelle Änderung während des Überganges in den bimolekularen Zustand mit aller Bestimmtheit ausschalten; sie sind als einfache Assoziat zu deuten.

Experimentelles.

α -Oxycampher. Smp. 203°.

Kryoskopische Molekulargewichtsbestimmungen:

| | | | | | | |
|-----------|-----------|------------|---------------------|----------------------------|-----------|-------|
| 0,2325 gr | Subst. in | 44,7749 gr | CHBr ₃ , | $\Delta = 0,248^{\circ}$, | Mol.-Gew. | 301,5 |
| 0,1632 " | " " | 41,0311 " | CHBr ₃ , | $\Delta = 0,163^{\circ}$, | " | 351,3 |
| 0,4071 " | " " | 44,2553 " | CHBr ₃ , | $\Delta = 0,371^{\circ}$, | " | 357,4 |
| 0,5403 " | " " | 47,3134 " | CHBr ₃ , | $\Delta = 0,445^{\circ}$, | " | 369,5 |
| 0,2036 " | " " | 14,7142 " | Benzol, | $\Delta = 0,330^{\circ}$, | " | 209,7 |
| 0,1923 " | " " | 15,1937 " | Benzol, | $\Delta = 0,330^{\circ}$, | " | 191,7 |
| 0,1561 " | " " | 14,6602 " | Benzol, | $\Delta = 0,267^{\circ}$, | " | 199,4 |
| 0,1809 " | " " | 14,1489 " | Benzol, | $\Delta = 0,320^{\circ}$, | " | 199,7 |

β -Oxycampher. Smp. 212°.

Kryoskopische Molekulargewichtsbestimmungen:

| | | | | | | |
|-----------|-----------|------------|---------------------|----------------------------|-----------|-------|
| 0,1755 gr | Subst. in | 44,6887 gr | CHBr ₃ , | $\Delta = 0,145^{\circ}$, | Mol.-Gew. | 389,9 |
| 0,1522 " | " " | 49,3435 " | CHBr ₃ , | $\Delta = 0,120^{\circ}$, | " | 369,8 |
| 0,1983 " | " " | 13,8363 " | Benzol, | $\Delta = 0,330^{\circ}$, | " | 217,1 |
| 0,1902 " | " " | 13,5129 " | Benzol, | $\Delta = 0,307^{\circ}$, | " | 229,2 |

α -Oxycampher-methyläther. Smp. 150°.

Kryoskopische Molekulargewichtsbestimmungen:

| | | | | | | |
|-----------|-----------|------------|---------------------|----------------------------|-----------|-------|
| 0,4352 gr | Subst. in | 40,6014 gr | CHBr ₃ , | $\Delta = 0,443^{\circ}$, | Mol.-Gew. | 348,4 |
| 0,2148 " | " " | 16,3317 " | Benzol, | $\Delta = 0,204^{\circ}$, | " | 322,4 |
| 0,0067 " | " " | 0,0699 " | Campher, | $\Delta = 10,75^{\circ}$, | " | 356,7 |
| 0,0051 " | " " | 0,0622 " | Campher, | $\Delta = 9,125^{\circ}$, | " | 359,4 |

β -Oxycampher.

Kryoskopische Molekulargewichtsbestimmungen:

| | | | | | | |
|-----------|-----------|------------|---------------------|----------------------------|-----------|-------|
| 0,4852 gr | Subst. in | 48,8845 gr | CHBr ₃ , | $\Delta = 0,302^{\circ}$, | Mol.-Gew. | 473,3 |
| 0,0744 " | " " | 45,4647 " | CHBr ₃ , | $\Delta = 0,056^{\circ}$, | " | 420,7 |
| 0,0645 " | " " | 44,0161 " | CHBr ₃ , | $\Delta = 0,050^{\circ}$, | " | 422,0 |
| 0,1250 " | " " | 15,6414 " | Benzol, | $\Delta = 0,224^{\circ}$, | " | 178,4 |
| 0,0828 " | " " | 13,5273 " | Benzol, | $\Delta = 0,190^{\circ}$, | " | 161,1 |

Zürich, Chemisches Laboratorium der Universität.

Polysaccharide XXXII.

Über die Kinetik des enzymatischen Celluloseabbaues

von P. Karrer und H. Illing¹⁾.

(26. III. 25.)

In einer zurzeit im Druck befindlichen Arbeit²⁾ ist gezeigt, dass Baumwolle, die aus Kupferoxydammoniak- oder Calciumrhodanidlösung umgelöst, oder aus dem Xanthogenat regeneriert wurde, durch starke Enzymlösungen aus dem Hepatopankreassaft (*Helix pomatia*) vollständig verzuckert wird. Der hierbei gebildete Zucker ist Glucose. Gleichzeitig wurde nachgewiesen, dass die Spaltung am besten in schwach saurer Lösung verläuft. Die optimale p_H -Konzentration ist 5,28, dieselbe, in der auch das Lichenin am schnellsten fermentiert wird.

Trotzdem die umgefällte Cellulose ein in Wasser vollkommen unlösliches Substrat ist, verläuft ihre Fermentierung nach bestimmten, messbaren Gesetzmässigkeiten. Dies konnte a priori kaum erhofft werden; viel eher war zu befürchten, dass infolge des uneinheitlichen Zerteilungszustandes der Cellulose die Verzuckerung nicht stetig verlaufen würde. Allerdings sind die Abweichungen von den Mittelwerten etwas grösser als in vielen anderen durch Fermente ausgelösten Abbaureaktionen.

Wir haben die folgenden Versuche mit fein pulverisierter, scharf getrockneter, aus Kupferoxydammoniak umgefällter Baumwolle ausgeführt. Da das Substrat hier unlöslich ist, darf man beim Studium der Kinetik die in verschiedenen Zeiten erzeugten Zuckermengen selbstverständlich nicht in der Weise messen, dass derselben Versuchsflüssigkeit nach verschieden langen Zeiten Proben entnommen werden; denn dadurch würde sich das Verhältnis von Flüssigkeit zu unlöslichem Substrat ständig verschieben. Man konnte nur so verfahren, dass man zahlreiche Versuche mit gleichen Substrat- und Enzymmengen ansetzte, und aus jedem nur eine Entnahme nach wechselnder Zeit machte und die so gemessenen Glucosewerte miteinander verglich.

¹⁾ H. Illing ist mitten aus seiner Arbeit durch den Tod abberufen worden. Ich verliere in ihm einen sehr begabten, gewissenhaften und zu grossen Hoffnungen berechtigenden Mitarbeiter. P. K.

²⁾ Ergänzungsbd. Koll. Z. 36, 91 (1925). Zugleich XXXI. Mitteilung über Polysaccharide.

Es wurden angesetzt:

- a) 4 Proben, jede zusammengesetzt aus 0,150 gr Cellulose, 15 cm³ Enzymlösung¹⁾ und 5 cm³ Phosphatpuffer²⁾.
- b) 4 „ „ „ „ 0,150 gr Cellulose, 7,5 cm³ Enzymlösung, 7,5 cm³ H₂O und 5 cm³ Phosphatpuffer.
- c) 4 „ „ „ „ 0,150 gr Cellulose, 3,75 cm³ Enzymlösung, 11,25 cm³ H₂O und 5 cm³ Phosphatpuffer.
- d) 4 „ „ „ „ 0,150 gr Cellulose, 1,9 cm³ Enzymlösung, 13,1 cm³ H₂O und 5 cm³ Phosphatpuffer.

Alle Proben sind durch Toluol steril gehalten und werden bei 36° aufbewahrt.

Von jeder Versuchsserie (a, b, c, d) wurde eine Probe nach 87, eine zweite nach 183, eine dritte nach 255 und eine vierte nach 327 Stunden auf den Gehalt an reduzierendem Zucker untersucht (Methode *Bertrand*). Die Umrechnung der Kupferwerte auf reduzierenden Zucker geschah mit der Voraussetzung, dass das ganze Reduktionsvermögen auf Glucose zurückgeht. Dies dürfte auch in erster Annäherung richtig sein, da die beim fermentativen Celluloseabbau auftretenden Zwischenprodukte ohne Zweifel viel rascher als die Cellulose selbst weiter zerlegt werden.

| Enzym- menge | Fermen- tierungszeit in Stunden | cm ³ KMnO ₄ | mgr Cu | mgr Glucose | % Spaltung | Verhältnis der gespaltenen Cellulosemengen bei einfacher und doppelter Enzymkonzentration |
|-----------------|---------------------------------------|--------------------------------------|-----------|----------------|---------------|--|
| 8 | 87 | 7,5 | 47,5 | 24 | 14,4 | } 1,54 |
| 4 | 87 | 4,9 | 31,0 | 15,5 | 9,3 | |
| 2 | 87 | 3,1 | 19,8 | 9,9 | 6,0 | |
| 1 | 87 | | | | | |
| 8 | 183 | 12,8 | 81 | 42 | 25,2 | } 1,62 |
| 4 | 183 | 8,0 | 51 | 26 | 15,6 | |
| 2 | 183 | 5,0 | 31,8 | 16 | 9,6 | |
| 1 | 183 | 3,5 | 22,2 | 11,1 | 6,7 | |
| 8 | 255 | 16,2 | 103 | 54,5 | 32,7 | } 1,59 |
| 4 | 255 | 10,5 | 67 | 34,2 | 20,5 | |
| 2 | 255 | 6,8 | 43 | 21,5 | 12,9 | |
| 1 | 255 | 4,4 | 28 | 14 | 8,4 | |
| 8 | 327 | 18,7 | 119 | 63,6 | 38,1 | } 1,70 |
| 4 | 327 | 11,3 | 72 | 37 | 22,2 | |
| 2 | 327 | 7,2 | 45,5 | 22,8 | 13,6 | |
| 1 | 327 | 4,8 | 30,5 | 15,2 | 9,1 | |

Dieser Tabelle ist zunächst zu entnehmen, dass in dem untersuchten Spaltungsbereich von ca. 7 bis 38% und bei Variation der zu-

¹⁾ Die Enzymlösung wurde durch Auflösen von 1,2 gr Trockenenzym in 120 cm³ H₂O bereitet.

²⁾ P_H = 5,28.

gesetzten Enzymmenge vom 1- bis auf das 8-fache, die *doppelte Enzymquantität das 1,45- bis 1,65-fache derjenigen Cellulosemenge verzuckert, die durch die einfache Enzymmenge fermentiert wird.*

Wir treffen also hier eine ganz ähnliche Gesetzmässigkeit, wie sie beim fermentativen Licheninabbau beobachtet worden ist. Dort spaltet innerhalb des 20- bis 40-proz. Abbaues die doppelte Lichenasemenge ungefähr das 1,45- bis 1,55-fache desjenigen Licheninanteils, den die einfache Enzymmenge in derselben Zeit abbaut. In dieser weitgehenden Ähnlichkeit des Spaltungsverlaufes der beiden Kohlenhydrate unter der Schneckenlichenase-Einwirkung zeigt sich erneut die nahe Verwandtschaft der umgefällten Gerüst- und der Reservecellulose.

Aus der vorstehenden Tabelle ist auch zu entnehmen, dass die fermentative Celluloseverzuckerung in dem untersuchten Spaltungsbereich nur annäherungsweise (nicht genau) den Verlauf einer monomolekularen Reaktion aufweist. Besser fügt sie sich streckenweise der *Schütz'schen Regel.*

| Spaltungszeit in Stunden | Versuch mit Enzymmenge 1 | | | Versuch mit Enzymmenge 2 | | |
|--------------------------|--------------------------|---|---------------------------------|--------------------------|---|---------------------------------|
| | mgr Glucose | $\frac{1}{t} \log \frac{a}{a-x} \cdot 10^5$ | $\frac{x}{\sqrt{t}} \cdot 10^4$ | mgr Glucose | $\frac{1}{t} \log \frac{a}{a-x} \cdot 10^4$ | $\frac{x}{\sqrt{t}} \cdot 10^4$ |
| 87 | | | | 9,9 | 30,5 | 9,6 |
| 183 | 11,1 | 16,3 | 7,3 | 16,0 | 23,9 | 10,6 |
| 255 | 14,0 | 14,8 | 7,8 | 21,5 | 23,4 | 12,1 |
| 327 | 15,2 | 12,7 | 7,6 | 22,8 | 19,4 | 11,3 |
| | Versuch mit Enzymmenge 4 | | | Versuch mit Enzymmenge 8 | | |
| 87 | 15,5 | 48,9 | 15,0 | 24 | 77,6 | 23,1 |
| 183 | 26 | 40,0 | 17,2 | 42 | 68,8 | 27,9 |
| 255 | 34,2 | 39,1 | 19,2 | 54,5 | 67,5 | 30,6 |
| 327 | 37 | 33,3 | 18,4 | 63,6 | 63,9 | 31,6 |

Auch dieses Bild erinnert stark an das beim Reservecellulose-Abbau beobachtete; nur sind die Abweichungen vom Mittel in den neuen, die Gerüstcellulose-Fermentation betreffenden Versuchen grösser, wohl ein Einfluss der Unlöslichkeit des Substrates, die eine gleichmässige Dispergierung des Cellulosematerials verunmöglicht.

Es wäre naheliegend, auf Grund des an Kupfercellulose gewonnenen Einblickes in den enzymatischen Celluloseabbau Masseinheiten für die Cellulase aufzustellen, die sich eng an die Lichenase-Masse anschliessen könnten. Doch soll dies erst geschehen, wenn auch die Kinetik des Abbaues anderer Cellulosearten genauer studiert ist. Die vorbeschriebenen Versuchsergebnisse sollen den Nachweis erbringen, dass sich der enzymatische Abbau des vollkommen unlöslichen Substrates Cellulose wie der irgend welcher anderer Substanzen rechnerisch erfassen lässt.

Polysaccharide XXXIII. ¹⁾

Über einen neuen Zucker aus Lichenin: Lichotriose

von P. Karrer und H. Lier.

(26. III. 25.)

Es ist früher mitgeteilt worden²⁾, dass es gelingt, Schneckenlichenase so zu verändern, dass sie des Teilenzymz Cellobiase ganz oder grösstenteils beraubt wird. Zuerst wurde diese Veränderung an einem Fermentpräparat beobachtet, das aus essigsaurer Lösung adbiert worden war.

Sehr zahlreiche Versuche lehrten uns, dass eine weitgehende Abtrennung der Cellobiase aus dem Lichenasekomplex am zuverlässigsten dadurch bewirkt wird, dass man das Enzym aus schwach essigsaurer Lösung fraktioniert an Aluminiumhydroxyd adsorbiert. Aus saurem Medium nimmt Tonerde Lichenase ungleich viel schwieriger und unvollständiger auf, denn aus neutralem, und zwischen den einzelnen Partialenzymen der Lichenase bestehen dann Unterschiede im Haftvermögen. Die Cellobiase wird durch das Adsorbens in essigsaurer Lösung stärker gebunden als dasjenige Ferment, das die Hydrolyse des Lichenins einleitet, und das wir früher mit dem Namen „Reservecellulase“ belegten. Man kann daher, durch wiederholtes Behandeln einer essigsauen Schneckenfermentlösung mit Aluminiumhydroxyd, Restlösungen erhalten, die Lichenin noch sehr kräftig angreifen, dagegen auf Cellobiose fast ohne Einwirkung sind. Ganz Cellobiase-freie Enzymlösungen zu gewinnen, ist uns nur ab und zu gelungen; meist erhielten sich kleine Cellobiasemengen in der Flüssigkeit, die indessen so gering sind, dass erst nach 2- bis 3-tägiger Einwirkung auf Cellobiose eine Zunahme des Reduktionsvermögens der Zuckerlösung erkennbar wurde.

Unterwirft man Reservecellulose (Lichenin) mit so vorbereiteten, nahezu Cellobiase-freiem Enzym der Spaltung, und unterbricht die Fermentierung, wenn das Reduktionsvermögen der Hydrolysenflüssigkeit etwa die Hälfte des grösstmöglichen beträgt, so gelingt es, in der Lösung verschiedene Substanzen nachzuweisen: stets etwas Glucose, die sich als schwer lösliches Osazon abtrennen lässt; ferner einen zweiten Zucker, der ein in kaltem Wasser schwer, in heissem leicht lösliches Osazon liefert, und endlich Produkte, die *Fehling'sche* Lösung noch sehr wenig reduzieren, keine krystallisierbaren Osazone geben und daher dem Lichenin noch nahestehen müssen. Die Spaltung verläuft also keineswegs einheitlich.

¹⁾ XXXII. Abhandlung vorstehend.

²⁾ Helv. 7, 154 (1924).

Von besonderem Interesse ist das in heissem Wasser leicht lösliche Osazon, das vorzüglich (in Nadeldrusen) krystallisiert (Abbildung).



Der Schmelzpunkt des siebenmal umkrystallisierten Präparates liegt bei 178° und verändert sich nicht weiter. $[\alpha]_D = -46,47^\circ$ (in Alkohol). Die Analyse stimmt scharf auf das Osazon eines Trisaccharids.

| | | |
|--------------------------|--|------------------------------|
| 0,00692 gr Subst. gaben | 0,013365 gr CO ₂ und | 0,003885 gr H ₂ O |
| 0,006765 gr Subst. gaben | 0,01302 gr CO ₂ und | 0,003755 gr H ₂ O |
| 0,007575 gr Subst. gaben | 0,535 cm ³ N ₂ (17°, 733 mm) | |
| Ber. C 52,76 | H 6,24 | N 8,2% |
| Gef. „ 52,67; 52,50 | „ 6,28; 6,21 | „ 8,02% |

Den dem Osazon zugrunde liegenden Zucker konnten wir noch nicht rein isolieren. Wir geben ihm den Namen Lichotriose, und hoffen, später über die Konstitution dieses Zwischenproduktes des Licheninabbaues Näheres mitteilen zu können. — Lichotriosazon hat die Eigentümlichkeit, sich beim Trocknen oberflächlich etwas zu bräunen.

Besonderer Erwähnung ist es wert, dass in der fermentierten Licheninlösung niemals Cellobiose nachzuweisen war.

Zürich, Chemisches Laboratorium der Universität.

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

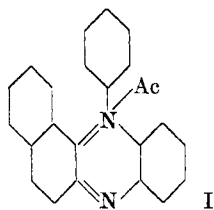
par F. Kehrmann et Maurice Sandoz.

(28. IV. 25.)

Etude du phényl-iso-naphtophénazonium (phényl-benzo-3,4-phénazonium) et de ses dérivés mono-aminés.

L'article qu'on va lire rappellera la teneur de celui que nous avons précédemment publié, dans lequel nous nous occupions des dérivés du phényl-benzo-2,3-phénazonium¹⁾.

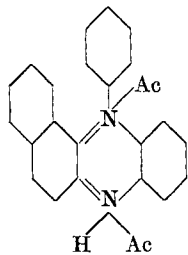
Le phényl-iso-naphtophénazonium lui-même ressemble beaucoup au phénylbenzo-2,3-phénazonium; comme lui, en présence d'acides forts, il forme deux séries de sels très caractéristiques auxquels on ne peut attribuer qu'une constitution orthoquinoidique.



La planche I montre très clairement cette analogie²⁾; le monosel (I) est orange, sa couleur est plus profonde que celle du monosel du phénylbenzo-2,3-phénazonium déjà décrit; la fluorescence jaune observée en ce cas fait complètement défaut. Cet approfondissement, nous le retrouverons chez la plupart des dérivés monoaminés de cette substance.

Tandis que, parmi les dérivés du phényl-benzo-2,3-phénazonium, on ne trouvait qu'une seule substance qui soit d'un bleu réellement très verdâtre, nous avons ici des nuances allant jusqu'au vert et même jusqu'au vert très jaunâtre (jaune de second ordre)³⁾.

Le monosel orangé présente une courbe d'absorption qui supprime la partie violette du spectre et possède en outre un léger maximum d'extinction dans la région bleu-verdâtre ($\lambda = 496 \mu\mu$).



Le disel du phényl-iso-naphtophénazonium (II) est d'un brun très rougeâtre, son spectre d'absorption est suffisamment caractéristique pour qu'on puisse le retrouver et le reconnaître chez tous les trisels de ses dérivés mono-aminés.

Cela nous permet d'emblée d'attribuer à tous ces trisels une même constitution orthoquinoidique⁴⁾.

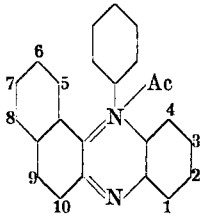
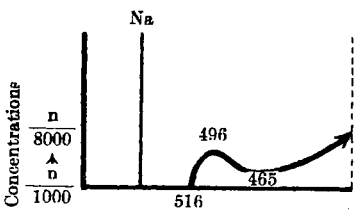
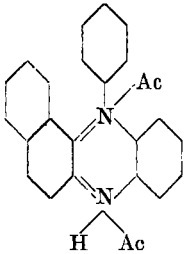
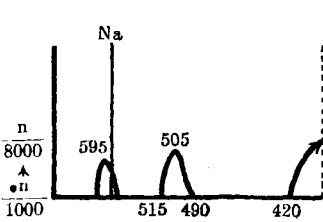
¹⁾ Helv. **6**, 982 (1923).

²⁾ Veuillez comparer avec planche I, Helv. **6**, 982 (1923).

³⁾ Jean Piccard, B. **46**, 1843 (1913).

⁴⁾ L'existence de quatre trisels brun violacé (dérivés où l'amino est substitué en position 2,3, 6 et 10) n'infirme pas cette hypothèse, la différence de nuance est essentiellement subjective, elle est due à l'absence ou au recul de la bande qui éteignait la région violette du spectre.

Planche I

| Formules | Courbes d'absorption | | Remarques |
|---|---|--------|--|
| | Spectre visible | Maxima | |
|  |  | 496 | Monosel orange terne N'est pas fluorescent Solution alcoolique |
|  |  | | Disel brun, très rougeâtre Solvant H ₂ O concentré |

En ce qui concerne la structure des monosels et disels des mêmes dérivés, la question se tranche moins facilement et nous devons examiner chaque cas en particulier.

Dérivés mono-aminés.

Comme nous l'avons déjà fait dans l'article précédent, nous répartirons ces dérivés en différents groupes jouissant de propriétés spectroscopiques semblables qui nous permettront de leur attribuer des qualités, des constitutions semblables.

Dans un premier groupe (planches II, III, IV) nous réunirons tous les dérivés contenant le radical amino dans le noyau naphthalénique.

Des six dérivés théoriquement prévus, nous en possédons cinq, le corps dans lequel le radical amino est fixé en position 5 n'étant pas encore isolé. Nous verrons, principalement au moment de l'étude des disels, que ces disels se classent en deux subdivisions.

En examinant la planche II, le lecteur verra que nous attribuons une constitution orthoquinoidique aux dérivés substitués en 6, en 8, et en 10.

Ce sont des substances d'un vert profond, la nuance étant due en partie à l'action du groupe auxochrome amino qui, n'étant pas salifié, peut se manifester complètement, en partie au fait déjà mentionné plus haut que la substance mère n'est pas une substance jaune, ou peu colorée, mais une substance rougeâtre.

Planche II (Monosels)

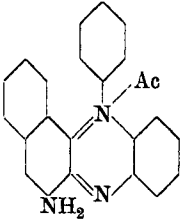
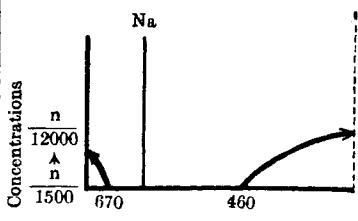
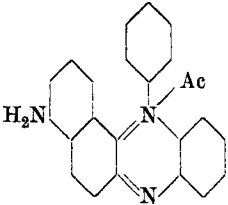
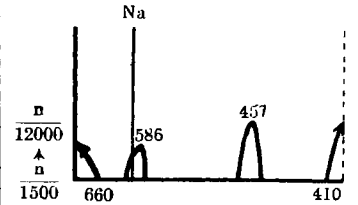
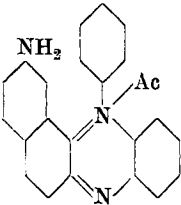
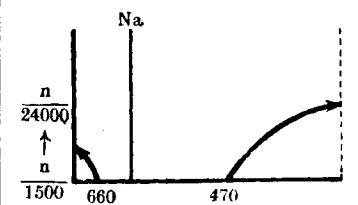
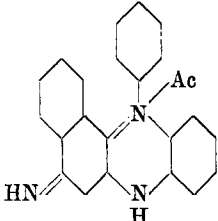
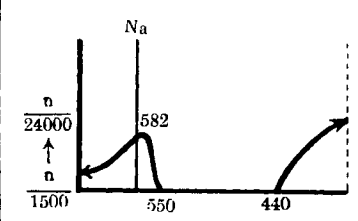
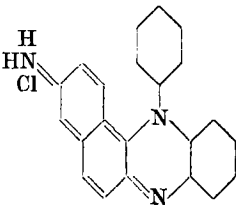
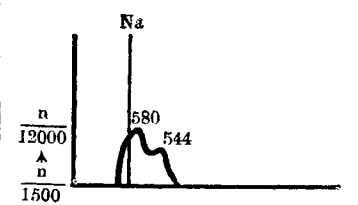
| Formules | Courbes d'absorption | | Remarques |
|---|---|------------|---|
| | Spectre visible | Maxima | |
|  |  | | Vert très jaunâtre Solution alcoolique du perchlorate |
|  |  | 586 457 | Vert terne Solution alcoolique du perchlorate |
|  |  | | Vert jaunâtre Solution alcoolique du perchlorate |
|  |  | 582 | Bleu terne, affaiblissement de toute la région rouge Solution alcoolique du perchlorate Le disel est stable et se forme facilement |
|  |  | 580 544 | Violet rougeâtre Solution alcoolique du perchlorate |

Planche III (Disels)

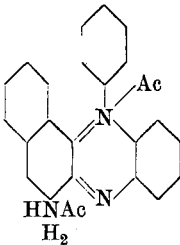
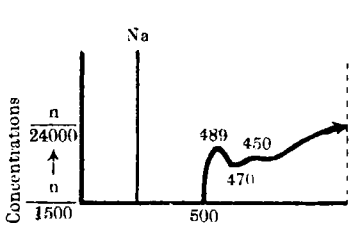
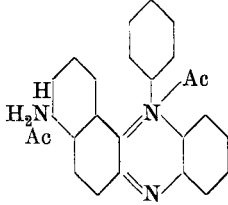
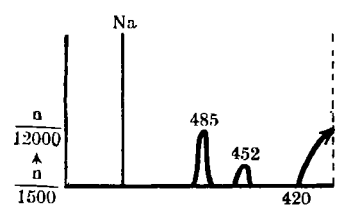
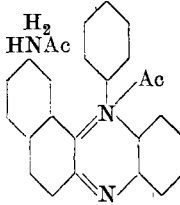
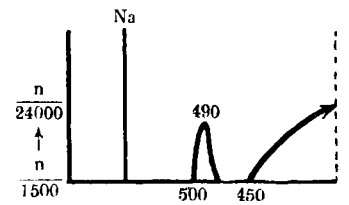
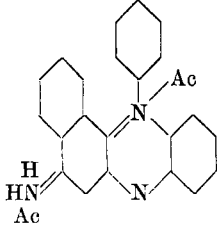
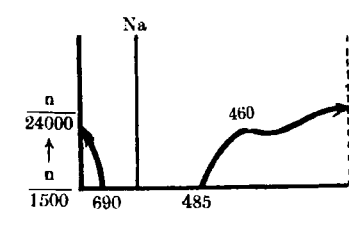
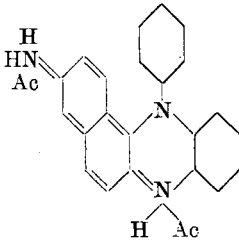
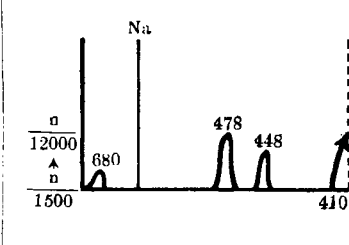
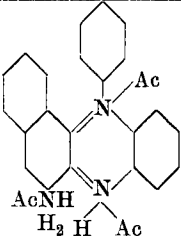
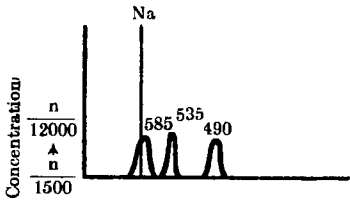
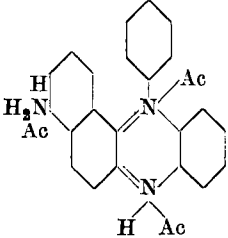
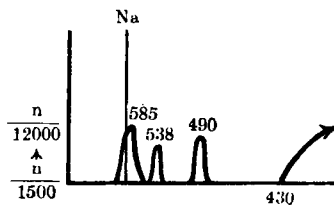
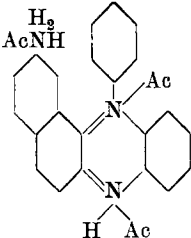
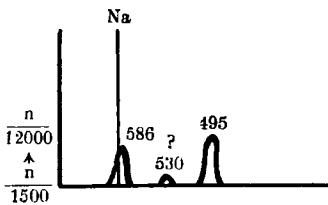
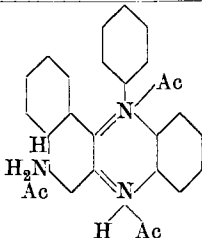
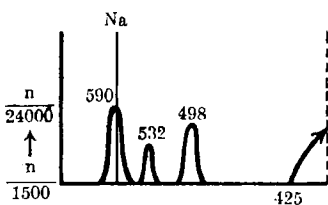
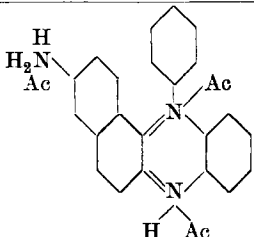
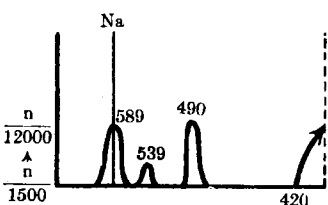
| Formules | Courbes d'absorption | | Remarques |
|---|---|-------------------|---|
| | Spectre visible | Maxima | |
|  |  | 489 450 ? | Jaune intense Solvant: H ₂ SO ₄ dilué |
|  |  | 485 452 | Jaune Solvant: H ₂ SO ₄ dilué |
|  |  | 490 | Jaune Solvant: H ₂ SO ₄ dilué |
|  |  | 460 | Vert franc Le disel se forme facilement |
|  |  | 680 478 448 | Vert-olive |

Planche IV (Trisels)

| Formules | Courbes d'absorption | | Remarques |
|---|---|------------------------------|---------------------|
| | Spectre visible | Maxima | |
|  |  | <p>585 535 490</p> | Violet brunâtre |
|  |  | <p>585 538 490</p> | Brun rougeâtre |
|  |  | <p>586 530 ? 495</p> | Violet brunâtre |
|  |  | <p>590 532 498</p> | Brun très rougeâtre |
|  |  | <p>589 539 490</p> | Brun rougeâtre |

Ces trois monosels donnent des disels de nuances jaunes très comparables entre eux, de plus comparables avec la nuance du monosel de la substance mère.

En effet, répétons-le une fois de plus, en se salifiant le groupe auxochrome (pour autant qu'il ne fait pas partie du squelette du chromogène) perd son pouvoir approfondissant; dès lors, il est naturel que nous retrouvions la couleur du monosel du phényl-iso-naphtophénazonium et que nous attribuions à ces disels la même constitution orthoquinoidique.

Comme nous l'avons déjà dit dans l'introduction, ces trois substances forment des trisels orthoquinoidiques comparables au disel de la substance mère, auquel leurs spectres d'absorption s'apparentent.

Par contre les dérivés mono-aminés chez lesquels le radical NH_2 est entré en position 7 ou 9, ne leur ressemblent guère: la couleur de leur monosel est moins profonde, et celle de leur disel est d'un vert plus ou moins franc.

En tous cas elle n'évoque en rien la nuance jaune d'or des disels dont nous venons de parler.

Puisque ici nous voyons que la salification de l'auxochrome entraîne l'approfondissement de la couleur de la substance, il faut en déduire que cet auxochrome fait partie du squelette du chromogène; cela revient à dire que la structure de ces monosels et de ces disels est de nature paraquinoidique ou amphiquinoidique.

D'ailleurs il semble que lorsque la fixation du reste basique rend possible une structure orthoquinoidique d'une part, ou une structure paraquinoidique, amphiquinoidique d'autre part, c'est généralement la structure paraquinoidique (éventuellement amphiquinoidique) qui est préférée, comme si elle correspondait à un état de stabilité plus grand, à un système d'équilibre plus parfait.

La création de la structure paraquinoidique ou amphiquinoidique entraîne nécessairement l'apparition du radical imino.

Pour ce qui concerne la constitution amphiquinoidique de la substance substituée en position 7, nous renvoyons nos lecteurs aux travaux de *Willstätter* et de l'un de nous^{1) 2)}.

Les trisels de ces deux amines (planche IV) sont également brun très rougeâtre.

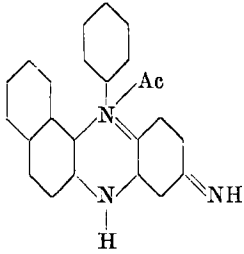
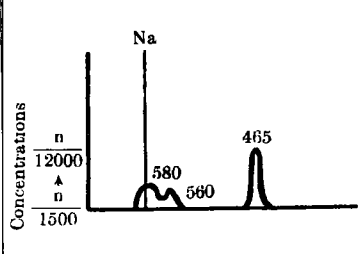
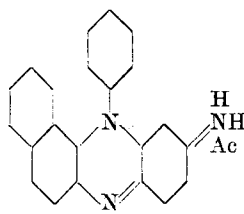
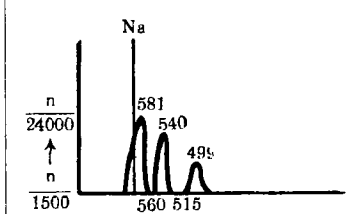
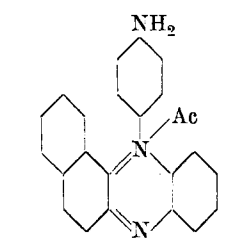
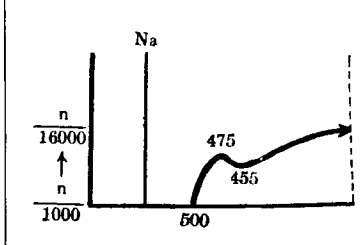
Le passage du disel au trisel s'accompagne donc d'une modification profonde de la disposition des doubles liaisons.

Les tables V, VI, VII réunissent les monosels, disels et trisels de dérivés mono-aminés faisant partie de deux autres groupes.

¹⁾ B. 40, 1406 (1907) *Willstätter et Parnas*.

²⁾ B. 40, 1960 (1907).

Planche V (Monosels)

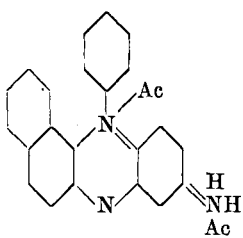
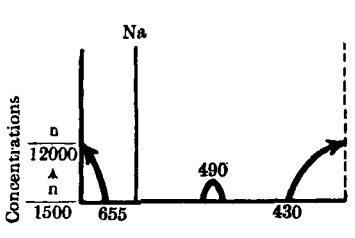
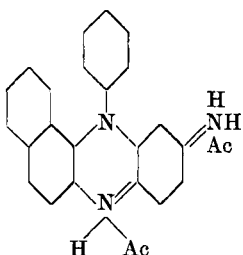
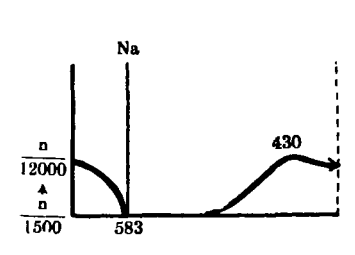
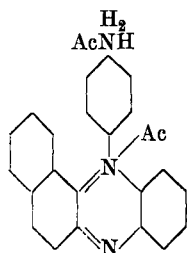
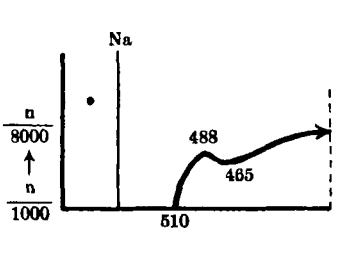
| Formules | Courbes d'absorption | | Remarques |
|--|--|----------------------------|---|
| | Spectre visible | Maxima | |
|  |  | <p>580 560 465</p> | <p>Rouge vineux, terne Solution alcoolique du perchlorate Disel stable, se forme facilement</p> |
|  |  | <p>581 540 495</p> | <p>Couleur cerise très intense, spectre net</p> |
|  |  | <p>475 455</p> | <p>Solution alcoolique du perchlorate, jaune en couche mince, brune en couche épaisse</p> |

Le premier groupe comprend les substances chez lesquelles le radical amino est fixé dans le noyau benzénique doublement lié à l'azote, le second celles chez lesquelles il est fixé dans le noyau benzénique simplement lié, dans le noyau benzénique externe, comme nous l'avons déjà nommé.

Dans le premier de ces groupes nous trouvons une substance qui ressemble à la rosinduline et surtout à l'aposafranine; violette comme elle, et formant comme ces substances un disel vert. Planches V, 2 et VI, 2.

Là, de nouveau, en plus de cette analogie, l'approfondissement provoqué lors de la formation du disel par la salification de l'auxochrome, montre que cet auxochrome fait partie du squelette du chromogène, que nous nous trouvons bien en face d'un homologue de l'aposafranine.

Planche VI (Disels)

| Formules | Courbes d'absorption | | Remarques |
|--|--|--------|--|
| | Spectre visible | Maxima | |
|  |  | 490 | Solution sulfurique à 50 % Bleu très terne |
|  |  | 430 | Vert émeraude Extinction du rouge orange, bleu et violet Solution sulfurique à 50 % |
|  |  | 488 | Solution alcoolique + 10 % H ₂ SO ₄ Jaune, même en couche épaisse |

Une autre substance, planche V, 1 et planche VI, 1 ressemble suffisamment au dérivé correspondant chez lequel le groupe amino était entré dans le noyau naphthalénique pour que nous le classions aussi parmi les substances à structure paraquinoïdique.

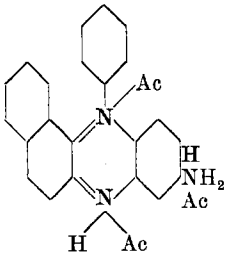
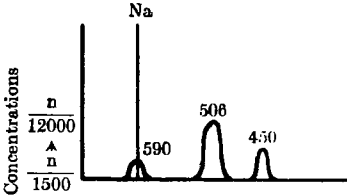
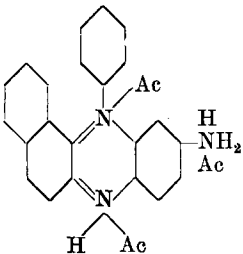
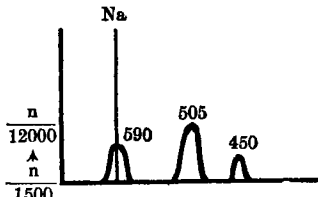
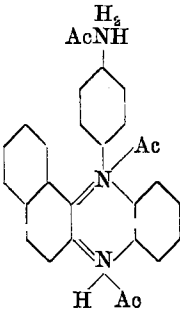
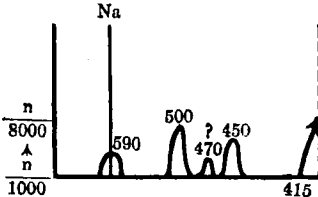
Enfin, la dernière substance que nous examinons aujourd'hui (planche V, 3; VI, 3; VII, 3) ne nous apprend rien de nouveau.

Comme nous l'avons déjà observé¹⁾ en pareil cas, l'action approfondissante des auxochromes est très faible, réduite à un minimum.

Sa salification, lors de la formation d'un disel ne provoquera donc qu'un léger éclaircissement qui pourrait passer inaperçu si l'on ne comparait pas entre elles des solutions relativement concentrées ($\frac{n}{1000}$).

¹⁾ Helv. 6, 993 (1923).

Planche VII (Trisels)

| Formules | Courbes d'absorption | | Remarques |
|--|--|---|--|
| | Spectre visible | Maxima | |
|  |  | <p>590</p> <p>506</p> <p>450</p> | <p>Brun violacé</p> <p>Acide sulfurique fumant</p> |
|  |  | <p>590</p> <p>505</p> <p>450</p> | <p>Brun violacé</p> <p>Acide fumant</p> |
|  |  | <p>590</p> <p>500</p> <p>470 ?</p> <p>450</p> | <p>Trisyl</p> <p>(H₂SO₄ conc.)</p> <p>Brun rougeâtre</p> |

A ces concentrations, il ne saurait y avoir de doutes sur l'existence d'un monosel et d'un disel, les mesures spectroscopiques confirment cette existence.

D'ailleurs on peut isoler les deux sels à l'état solide, et tandis que le premier se présente sous l'aspect d'une poudre brune, le second est un corps jaune-orangé.

Enfin le trisyl du même dérivé est brun rougeâtre; son spectre indique suffisamment les relations qui le lient avec le disel de la substance mère, et nous autorise, nous oblige même à lui donner une constitution orthoquinoidique semblable.

Nota: Les lecteurs qui auraient suivi les travaux spectroscopiques de MM. *Kehrmann*, *Speitel* et *Grandmougin*, publiés dans les *Berichte*, et concernant les mêmes substances, relèveront plusieurs différences dans les résultats.

Si quelques-unes sont le fruit d'observations nouvelles, la plupart des modifications semblent dues au fait que nous travaillons actuellement en solution acide avec des perchlorates stables, tandis que les premières recherches étaient effectuées à l'aide de chlorures ou de bromures, ce qui pouvait entraîner des chlorurations ou bromurations de la substance primitive.

Lausanne, Ecole de Chimie de l'Université, 24. III. 25.

M. Sandoz.

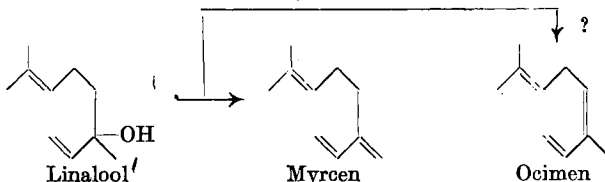
Höhere Terpenverbindungen XXIV¹⁾.

Ringbildungen bei Sesquiterpenen. Totalsynthese des Bisabolens und eines Hexahydro-cadalins

von **L. Ruzicka** und **E. Capato**.

(2. IV. 25.)

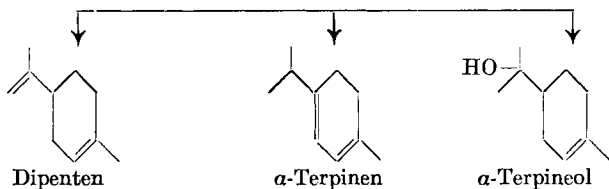
Es ist bekannt, dass die aliphatischen Terpene $C_{10}H_{16}$ sowie die aliphatischen Terpenalkohole $C_{10}H_{18}O$ bei geeigneter Behandlung mit Säuren in monocyclische Isomere übergehen, und zwar in Dihydroderivate des p-Cymols bzw. in deren Hydrate. Es hängt von der Stärke der angewandten Säure, der Dauer der Einwirkung und der Reaktionstemperatur ab, was für monocyclische p-Cymolderivate gebildet werden, ob Kohlenwasserstoffe oder Alkohole. Zur Durchführung dieser Cyclisationen arbeitet man im allgemeinen mit flüssigen Säuren, worin die organischen Verbindungen wenigstens teilweise löslich sind. Durch geeignete Anwendung gewisser fester, saurer Reagentien (z. B. Zinkchlorid, Kaliumbisulfat) gelingt es, bei Geraniol²⁾ und Linalool³⁾ die Wasserabspaltung auch so zu leiten, dass dabei ein aliphatisches Terpen (Myrcen und wohl auch Ocimen) entsteht. Zur Verdeutlichung der folgenden Ausführungen sind diese Reaktionen der aliphatischen Terpenverbindungen hier schematisch angedeutet:



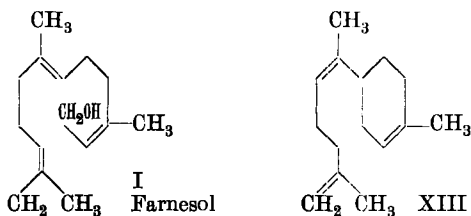
¹⁾ XXIII. Mitt. vgl. *Helv.* **7**, 875 (1924).

²⁾ *F. W. Semmler*, *B.* **24**, 682 (1893).

³⁾ *Barbier*, *C. r.* **132**, 1048 (1901).



Den Gegenstand folgender Arbeit bildet die Prüfung der Frage, ob bei den Sesquiterpenverbindungen ähnliche Ringbildungen auftreten. Systematische, formelmässig gestützte Untersuchungen liegen in dieser Richtung bisher nicht vor. *Semmler* und *Spornitz*¹⁾ konstatierten den Übergang des aliphatischen Sesquiterpens (a)²⁾ aus dem Java-Citronellöl in ein monocyclisches (b)²⁾ bei der Einwirkung konzentrierter Ameisensäure. Über die Konstitution dieser Verbindung ist aber nichts Näheres bekannt; wir halten es für möglich, dass es sich dabei um den Übergang unreinen Farnesens³⁾ (II) in unreines Bisabolen (IV—VI) handeln könnte. *Ruzicka*⁴⁾ erhielt beim Erhitzen des Farnesols I



mit Kaliumbisulfat ein aliphatisches Sesquiterpen (wohl Farnesen) (c)²⁾, das durch kurzes Kochen mit Ameisensäure einen monocyclischen (d)²⁾ Kohlenwasserstoff lieferte, für den die vorläufige Formel IV in Erwägung gezogen wurde. *Ruzicka*⁴⁾ erhielt ferner bei der Behandlung des d-Nerolidols (II) mit Essigsäure-anhydrid neben anderen Produkten ein aliphatisches Sesquiterpen (e)²⁾, wohl Farnesen, das beim kurzen Kochen mit Ameisensäure einen monocyclischen Kohlenwasserstoff lieferte (f)²⁾.

| | d_4^{15} | n_D^{15} | M_D |
|---|------------|------------|-------|
| a | 0,849 | 1,533 | 74,53 |
| c | 0,839 | 1,497 | 71,14 |
| e | 0,843 | 1,494 | 70,42 |
| b | 0,890 | 1,507 | 68,28 |
| d | 0,878 | 1,496 | 67,90 |
| f | 0,873 | 1,495 | 68,15 |

M_D für $C_{15}H_{24} \sqrt[4]{}$ ber. = 69,61

M_D „ $C_{15}H_{24} \sqrt[3]{}$ „ = 67,88

¹⁾ B. 46, 4025 (1913).

²⁾ Vgl. die Daten in folgender Tabelle.

³⁾ Helv. 6, 498 (1923).

⁴⁾ Helv. 6, 490 (1923).

Die oben geäußerte Vermutung, dass es sich bei diesen Cyclisationen um die Bildung eines Kohlenwasserstoffes mit dem Kohlenstoffgerüste IV handeln könnte, beruht auf der Annahme, dass die Cyclisation in der Sesquiterpenreihe den gleichen Gesetzmässigkeiten unterworfen sei wie bei den Monoterpenen. Es wurde demgemäß auch als Ausgangskörper für die genaueren Studien der Cyclisation aliphatischer Sesquiterpenverbindungen das Nerolidol (II), das als „Linalool der Sesquiterpenreihe“ bezeichnet werden kann, gewählt. Das Linalool neigt nämlich merklich leichter zur Ringbildung als das Geraniol und so ist anzunehmen, dass auch das Nerolidol in dieser Beziehung eine grössere Reaktionsfähigkeit aufweisen wird als Farnesol. Ferner ist das Nerolidol jetzt nach der Synthese von *Ruzicka*¹⁾ leicht in grösseren Mengen in reiner Form zugänglich.

So ist zunächst in Analogie mit dem Übergange des Linalools (und ebenso Geraniols) beim Erhitzen mit Kaliumbisulfat in Myrcen (bezw. vielleicht auch Ocimen) die Bildung des α - und β -Farnesens (III bzw. IIIa) aus Nerolidol und Farnesol in umstehender Formelzusammenstellung formuliert.

Die Bildung der Kohlenwasserstoffe der Formeln IV bzw. V ist vollständig mit dem Übergange des Linalools in Dipenten in Analogie zu setzen. Der Kohlenwasserstoff VI würde dann dem Terpinolen entsprechen. Gerade wie Dipenten und Terpinolen das gleiche Dichlorhydrat (Dipenten-dichlorhydrat) liefern, so leitet sich auch von den isomeren Kohlenwasserstoffen IV—VI das gleiche Trichlorhydrat VIII ab. Ebenso leitet sich von diesen drei Kohlenwasserstoffen das gleiche Hydrat VII ab, das analog dem α -Terpineol formuliert ist. Letzteres wird bekanntlich bei verschiedenen Cyclisierungsoperationen des Linalools erhalten²⁾. Es wurde nun eine Reihe solcher Operationen mit dem totalsynthetisch hergestellten Nerolidol³⁾ ausgeführt und wir erhielten dabei monocyclische Produkte, die *ein bei 79—80° schmelzendes Trichlorhydrat ergaben, das nach Smp. und Mischprobe mit dem bekannten aus natürlichem Bisabolen (aus Opopanax-öl isoliert) gewonnenen, gleich schmelzenden Trichlorhydrat identisch ist.*

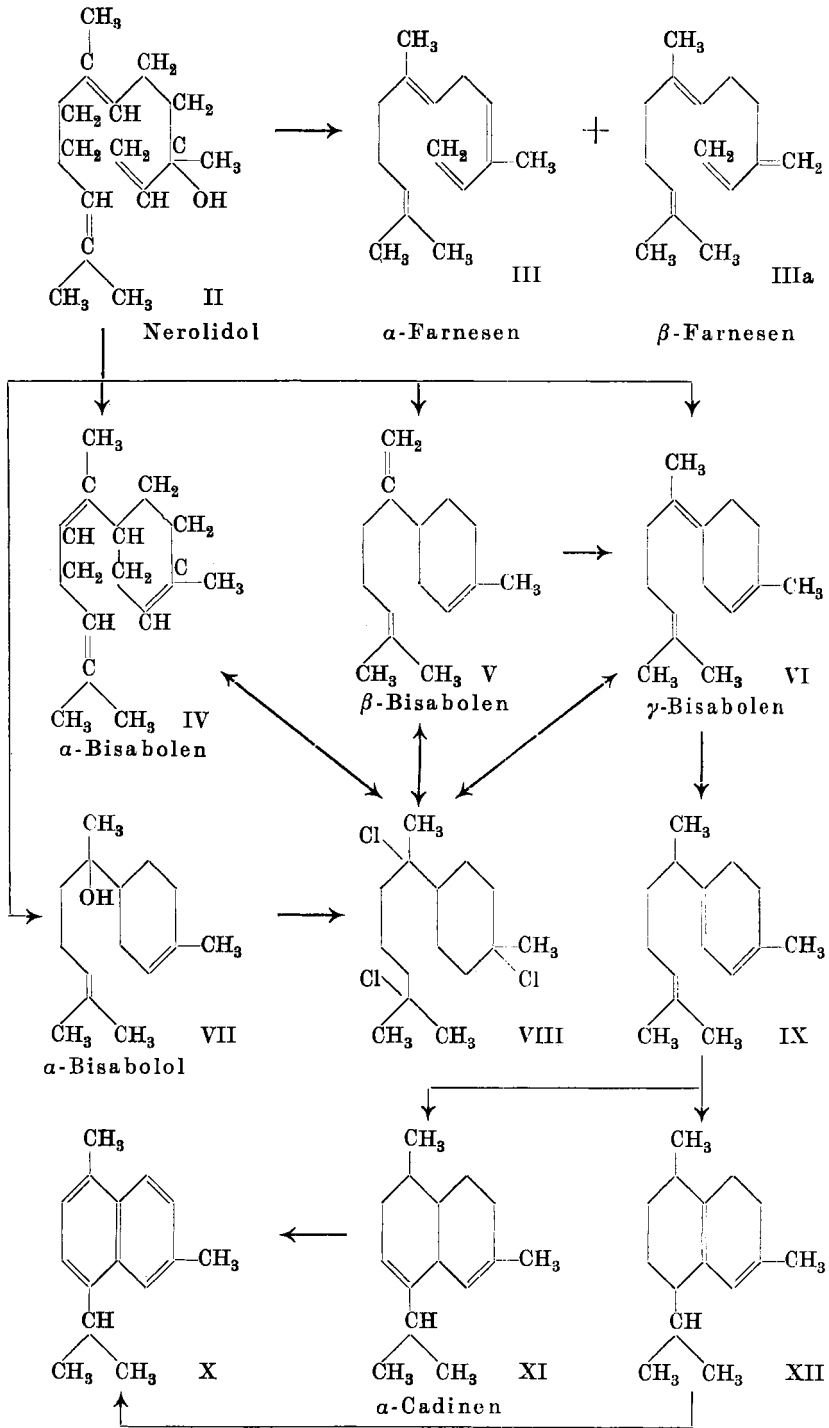
Die verschiedenen ausgeführten Cyclisierungsoperationen waren folgende (1—3).

1. Das beim Erhitzen des d,l-Nerolidols mit Essigsäure-anhydrid entstehende aliphatische Sesquiterpen (wohl Farnesen) gibt bei der Einwirkung von Eisessig-Schwefelsäure einen monocyclischen Sesquiterpenalkohol (wohl α -Bisabolol VII), der ins Bisabolen-trichlorhydrat überführbar ist.

¹⁾ Helv. **6**, 492 (1923).

²⁾ Vgl. besonders *Stephan*, J. pr. [2] **58**, 109 (1893).

³⁾ Das benützte Präparat verdanken wir der Firma *M. Naef & Co.* in Genf.



2. Ferner wurde beim 15-stündigen Schütteln des d,l-Nerolidols mit Ameisensäure in der Kälte neben einem in der Hauptsache aliphatischen Sesquiterpengemisch ein Gemisch von Sesquiterpenalkoholformiaten erhalten, woraus nach der Verseifung zunächst durch Behandlung mit Phtalsäure-anhydrid das vorhandene Farnesol entfernt wurde. Der Rest der Alkohole wurde der fraktionierten Destillation unterworfen, wobei neben etwas unverändertem Nerolidol (Sdp. ca. 143°, 12 mm) ein bei 154—156° (12 mm) siedender monocyclischer Sesquiterpenalkohol ($d = 0,9216$, $n_D = 1,4939$, $M_D = 70,17$) erhalten wurde, der sehr glatt Bisabolen-trichlorhydrat liefert. Es wird also in diesem Alkohol wohl das α -Bisabolol (VII) vorliegen, ev. mit einer Beimengung der anderen möglichen Monohydrate des Bisabolens.

3. Ebenso werden auch bei der Einwirkung von Eisessig-Schwefelsäure auf d,l-Nerolidol neben einem Sesquiterpengemisch Acetate erhalten, die (nach der Verseifung und Entfernung des Farnesols durch Erhitzen mit Phtalsäure-anhydrid) gemäss der Molekularrefraktion einen monocyclischen Sesquiterpenalkohol liefern, der wieder ins Bisabolen-trichlorhydrat überführbar war, also Bisabolol enthält.

Das aus dem so *totalsynthetisch gewonnenen Bisabolen-trichlorhydrat* durch Erhitzen mit Natriumacetat regenerierte Bisabolen ist nach seinen Daten

$$d = 0,871, n_D = 1,492, M_D = 67,99,$$

wie natürlich zu erwarten war, mit dem analog aus Naturprodukten isolierten Kohlenwasserstoff ($d = 0,871 - 0,873$, $n_D = 1,490 - 1,493$) identisch.

Das Bisabolen ist der nächst Cadinen und Caryophyllen in der Natur verbreitetste Sesquiterpenkohlenwasserstoff und wurde bisher in folgenden ätherischen Ölen¹⁾ beobachtet:

1. Bisabolmyrrhen-öl, *Tucholka*, Arch. Pharm. **235**, 289 (1897).
2. Limett-öl²⁾ (westind.), *Burgess* und *Page*, Soc. **85**, 414 (1904).
3. Opopanax-öl, *Schimmel & Co.*, Ber. dieser Firma **1890**, I. 34; **1904**, II. 69.
4. Bergamott-öl, *Burgess* und *Page*, Soc. **85**, 1327 (1904).
5. Öl aus Piper Volkensii C. D. C., *R. Schmidt* und *K. Weilinger*, B. **39**, 652 (1906).
6. Citronen-öl, *Schimmel & Co.*, Ber. dieser Firma **1909**, II. 50.
7. Campher-öl, *Schimmel & Co.*, Ber. dieser Firma **1909**, II. 24.
8. Fichtennadel-öl (sibir.), *Wallach* und *Grosse*, A. **368**, 19 (1909).
9. Cardamomwurzel-öl (Indo-China), *Schimmel & Co.*, Ber. dieser Firma, **1911**, II. 104.
10. Sandelholz-öl³⁾ (westaustral.), *Schimmel & Co.*, Ber. dieser Firma, **1921**, 44.

¹⁾ Die aus verschiedenen Ölen isolierten Produkte sind nicht in allen Fällen durch Mischproben mit dem als Vergleichspräparat gewöhnlich benützten Opopanax-bisabolen-trichlorhydrat verglichen worden.

²⁾ Der danach von den Autoren vorgeschlagene Name Limen muss aus der Literatur als überflüssig gestrichen werden, da die Bezeichnung *Tucholka's* Bisabolen älter ist.

³⁾ Das Trichlorhydrat des daraus gewonnenen Bisabolens stellte uns die Firma *Schimmel & Co.* in freundlicher Weise zur Verfügung. Nach Smp. und Mischprobe bei 79 bis 80° war dasselbe sowohl mit dem synthetischen wie mit aus Opopanax-öl hergestelltem Trichlorhydrat identisch.

Es fragt sich nun zunächst, wie die bekannten chemischen Eigenschaften des Bisabolens mit den Formeln IV—VI bezw. der des Trichlorhydrats VIII harmonieren. Eine Stütze für das Vorhandensein von drei Doppelbindungen liegt nicht nur in der Molekularfraktion und der Bildung des Trichlorhydrats und Tribromhydrats, sondern *Semmler* und *Rosenberg*¹⁾ stellten auch durch katalytische Hydrierung das Hexahydro-bisabolen her. Schliesslich gewannen *Schmidt* und *Weilinger*²⁾ ein kristallisiertes Hexabromid. Oxydationsversuche oder andere chemische Reaktionen, deren Ergebnis sich irgendwie für eine nähere Konstitutionsaufklärung verwerten liesse, waren dagegen bisher nicht bekannt geworden. Es ist übrigens auch anzunehmen, dass der oxydative Abbau des aus dem Trichlorhydrat regenerierten Bisabolens infolge des Vorliegens eines Gemisches isomerer Kohlenwasserstoffe sicher einen wenig eindeutigen Verlauf nehmen wird. Denn ausser den Kohlenwasserstoffen IV—VI können noch analoge drei Isomere mit einer Isopropenyl-gruppe am Ende der Seitenkette vorliegen, entsprechend dem einen Schema XIII (Seite 260), die auch wieder das gleiche Trichlorhydrat VIII geben. Die Lage der Chloratome bei demselben macht es verständlich, dass durch wiederholte Chlorwasserstoffabspaltung und Wiederanlagerung immer wieder das gleiche Trichlorhydrat entsteht, ähnlich den Verhältnissen beim Dipenten.

Im regenerierten — und möglicherweise auch in dem natürlichen — Bisabolen dürfte also ein Gemisch von Kohlenwasserstoffen vorliegen, die als gemeinsames Charakteristikum den Übergang ins Trichlorhydrat VIII aufweisen. Dass diese aus zwingenden Analogiegründen angenommene Konfiguration richtig sein muss, kann ausserdem noch durch den Verlauf der energischeren Einwirkung von Säuren auf Nerolidol wesentlich gestützt werden.

Das α - und β -Bisabolen (IV und V) sind als „Dipentene der Sesquiterpenreihe“ aufzufassen, gerade wie das α -Bisabolol VII dem α -Terpineol entspricht. Bei andauerndem Kochen dieser Monoterpen-derivate mit starker Ameisensäure oder alkoholischer Schwefelsäure findet die Isomerisierungsreaktion in der Bildung des α -Terpinens (gemischt mit dem gleichfalls im Ringe zwei Doppelbindungen aufweisenden γ -Terpinen) ihren Abschluss. Die dem Ring benachbarte Doppelbindung wandert also unter Zwischenbildung des Terpinolens in den Ring. Diese allgemeine Gesetzmässigkeit³⁾ lässt bei der weiteren Isomerisierung des α - und β -Bisabolens unter Zwischenbildung des γ -Bisabolens (des „Terpinolens der Sesquiterpenreihe“) den Kohlenwasserstoff IX, das Analogon des α -Terpinens, erwarten. Zwischen zwei Doppelbindungen dieses Kohlenwasserstoffs IX ist nun wieder eine ähnliche Ringbildung möglich, wie wir sie vom Übergange des Linalools

1) B. 46, 769 (1913).

2) B. 39, 652 (1906).

3) Vgl. darüber auch *Ruzicka* und *Stoll*, Helv. 6, 849 (1923).

in Dipenten bzw. α -Terpinen her kennen. Es wäre so die Entstehung eines Hexahydro-cadalins zu erwarten, wobei die genaue Lage der Doppelbindungen bei demselben nicht sicher vorauszusagen ist. Am wahrscheinlichsten erscheint die Entstehung des Cadinens (XI) bzw. des Kohlenwasserstoffs XII.

In der Tat wurde bei stundenlangem Kochen des Nerolidols mit konzentrierter Ameisensäure ein Gemisch bicyclischer Sesquiterpene erhalten, das zwischen 115—130° (12 mm) sott, und dessen höher-siedender (125—126°) Anteil in seinen physikalischen Eigenschaften den in der Natur vorkommenden Hexahydro-cadalinen entspricht:

| | Sdp.(12 mm) | d | n_D | M_D |
|--------------------------|-------------|-----------|-----------|----------|
| Synthet. | 125—126° | 0,916 | 1,509 | 66,55 |
| Natürl. (Mittelwerte) | ca. 130° | ca. 0,917 | ca. 1,509 | ca. 66,5 |

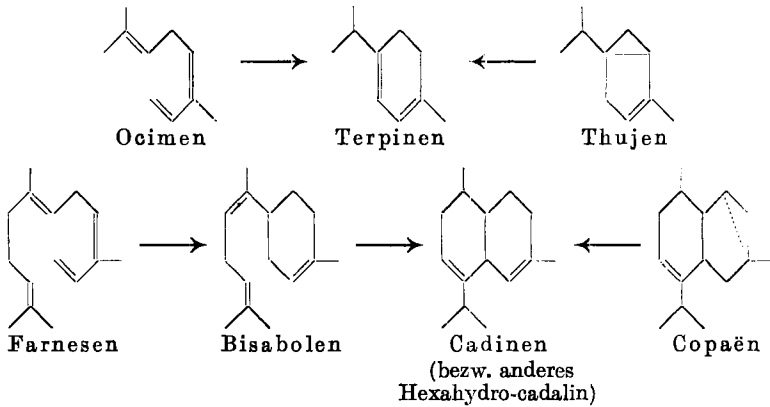
Der tiefer siedende Anteil des Isomerisierungsprodukts besass geringere Dichte und Lichtbrechung. Beim Kochen dieses Kohlenwasserstoffgemisches mit alkoholischer Schwefelsäure werden die Eigenschaften nicht wesentlich geändert. Da kein krystallisiertes Dichlorhydrat zu gewinnen war, wurden diese Kohlenwasserstoffe mit Schwefel dehydriert, wobei in ähnlicher Ausbeute (ca. 30%) wie bei den natürlichen Hexahydro-cadalinen über das Pikrat Cadalin (X) erhalten werden konnte, das durch Smp. und Mischprobe des Pikrats und des Styphnats mit dem aus Cadinen entstandenen (sowie auch mit dem aus synthetischem¹⁾) Cadalin identifiziert wurde.

Durch diese *totale Synthese eines Hexahydro-cadalins* bei der Isomerisierung des Nerolidols ist nicht nur die Konstitutionsformel des dabei auftretenden Zwischenprodukts — des Bisabolens — gestützt, sondern auch *die schematische Arbeitshypothese des Einen von uns über den Aufbau der natürlichen Sesquiterpenverbindungen aus der regelmässigen Drei-isoprenkette fand somit eine experimentelle Begründung*. Die früher geäusserte Annahme²⁾, dass vielleicht auch in der Natur cyclische Sesquiterpenkörper aus solchen aliphatischen Isomeren entstehen könnten, gewinnt jetzt auf Grund der experimentellen Durchführung dieser Reaktionsreihe sehr an Wahrscheinlichkeit. Die Pflanzensäuren mögen mit Hilfe von Katalysatoren diese Ringbildungen bei tieferer Temperatur und geringerer Konzentration bewirken als es uns im Laboratorium möglich ist.

Man ist schliesslich durch diese Isomerisierungsreaktionen in der Sesquiterpenreihe zu einem analogen Zusammenhang zwischen den vier Gruppen (der aliphatischen, mono-, bi- und tricyclischen) gelangt, wie er schon seit langem zwischen den drei Gruppen der Terpene (der ali-

¹⁾ Ruzicka und Seidel, Helv. 5, 369 (1922).

²⁾ Ruzicka und Stoll, Helv. 6, 930 (1923).



phatischen, mono- und bicyclischen) bekannt war. Gewisse bicyclische Terpene (z. B. Thujen, Pinen) gehen bekanntlich bei der Einwirkung von Säuren unter Sprengung einer labilen Ringbindung in die gleichen monocyclischen Isomeren (z. B. Dipenten, Terpinen) über, die sich umgekehrt aus den entsprechenden aliphatischen Verbindungen bei der Einwirkung der gleichen Säuren bilden (vergl. obiges Schema). Bei den Sesquiterpenen ist diese Kette noch um ein Glied länger und wird durch den Übergang des tricyclischen Copaëns¹⁾ in Cadinen vervollständigt. Obwohl es vorläufig ungewiss bleibt, ob im bicyclischen Isomerisierungsprodukt des Nerolidols d,l-Cadinen²⁾ vorhanden ist, erscheint auch in der Sesquiterpenreihe der Zusammenhang vollständig, wenn man dabei als Hauptmoment das Kohlenstoffgerüst betrachtet. Es wurde schon früher darauf hingewiesen³⁾, dass die Zusammenhänge in der Sesquiterpenreihe nicht immer auf völlig struktur-identischen Verbindungen beruhen werden, sondern dass man sich in Anbetracht des komplizierteren Baues dieser Körperklasse vielfach mit der Feststellung von Skelettidentität wird begnügen müssen.

Des weiteren Zusammenhanges wegen sei noch darauf hingewiesen, dass sich nach *Ruzicka* und *Stoll*⁴⁾ die Cyclisation des monocyclischen Diterpens α -Camphoren zum tricyclischen Isomeren nach den gleichen Gesetzmässigkeiten vollzieht, die man schon früher bei den Terpenen festgestellt hat und die jetzt ihre Gültigkeit auch bei den Sesquiterpenen bewiesen haben.

Die Bildung des Bisabolens aus der aliphatischen Sesquiterpenverbindung mittels saurer Reagentien legt noch die Frage nahe, ob der

¹⁾ *Semmler* und *Stenzel*, B. 47, 2555 (1914); vergl. auch *Ruzicka* und *Stoll*, Helv. 7, 85 (1923). Die noch nicht endgültig festgesetzte Lage der labilen Ringbindung ist oben punktiert.

²⁾ Eingehendere Versuche zur Aufklärung dieser Spezialfrage sind noch auszuführen.

³⁾ *Ruzicka*, *J. Meyer* und *Mingazzini*, Helv. 5, 353 (1922).

⁴⁾ Helv. 7, 274 (1924).

übliche Nachweis des Bisabolens in ätherischen Ölen durch Sättigen der ätherischen Lösung der betreffenden Fraktionen mit trockenem Chlorwasserstoffgas zuverlässig sei oder ob sich bei dieser Behandlung auch aus einer vielleicht vorliegenden aliphatischen Verbindung Bisabolen-trichlorhydrat bilden könnte. Es wurde daher Nerolidol in dieser Weise mit Chlorwasserstoff behandelt, wobei jedoch nur ein krystallisiertes Tetrachlorhydrat erhalten wurde (wohl das des Farnesens). Es ist danach also anzunehmen, dass aliphatische Sesquiterpenkörper bei tiefer Temperatur in ätherischer Lösung mit Chlorwasserstoff keine Cyclisation erleiden und dass demnach das Bisabolen-trichlorhydrat tatsächlich aus Bisabolen entsteht.

Experimenteller Teil.

Behandlung des bei der Überführung von d,l-Nerolidol in Farnesol entstehenden Sesquiterpens (Farnesen) mit Eisessig-Schwefelsäure.

Ausgegangen wurde vom Sesquiterpen, das beim Erhitzen des Nerolidols mit Essigsäure-anhydrid erhalten wird und das nach *L. Ruzicka*¹⁾ in der Hauptsache aus einem aliphatischen Produkt mit folgenden Konstanten besteht:

$$\text{Sdp. ca. } 125^{\circ} \text{ (12 mm), } d_4^{20} = 0,8410, n_D^{20} = 1,4836$$

$$M_D \text{ für } C_{16}H_{24} \sqrt{4} \text{ Ber. } 69,61, \text{ Gef. } 69,34$$

31 gr dieses Sesquiterpens wurden mit 100 cm³ Eisessig und 0,5 gr Schwefelsäure 15 Stunden geschüttelt. Nach dem Eingiessen des Reaktionsgemisches in Wasser, Ausziehen mit Äther und Ausschütteln der ätherischen Lösung mit Natronlauge, wurde das Lösungsmittel verdampft und der Rückstand bei 1 mm Druck destilliert. Die Hauptmenge (= 22 gr) besteht noch aus fast unverändertem, bei 85°—95° siedendem Kohlenwasserstoff mit $d_4^{19} = 0,8494$, und der Nachlauf (= 7,5 gr) vom Sdp. 100°—130° stellt ein Acetat dar. Zur Vervollständigung der Reaktion wurde der Kohlenwasserstoff nochmals mit 80 cm³ Eisessig und 1 gr Schwefelsäure 3 Tage geschüttelt, worauf etwa die Hälfte ins Acetat umgewandelt worden ist. Bei einer nochmaligen Behandlung des jetzt regenerierten Kohlenwasserstoffs mit Eisessig-Schwefelsäure findet auch nach 5-tägiger Einwirkung keine nennenswerte Acetatbildung mehr statt.

Das schliesslich zurückgewonnene Sesquiterpen wurde über Natrium destilliert, wonach es folgende Konstanten zeigt:

$$\text{Sdp. } 120^{\circ}\text{--}122^{\circ} \text{ (12 mm) } d_4^{15} = 0,8906, n_D^{15} = 1,4938$$

$$M_D \text{ für } C_{15}H_{24} \sqrt{2} \text{ Ber. } 66,14 \text{ Gef. } 66,65$$

0,1203 gr Subst. gaben 0,3874 gr CO₂ und 0,1317 gr H₂O

$$C_{15}H_{24} \quad \text{Ber. C } 88,15\% \quad \text{H } 11,85\%$$

$$\text{Gef. „ } 87,88\% \quad \text{„ } 12,25\%$$

¹⁾ Helv. 6, 501 (1923).

Das acetylierte Produkt zeigte folgende Konstanten:

$$\text{Sdp. } 120^{\circ} \text{ (0,5 mm), } d_4^{16} = 0,9221, n_D^{16} = 1,4781$$

Da nach der Analyse nicht ganz reines Acetat $C_{17}H_{28}O_2$ vorliegt, sondern wohl etwas Sesquiterpenalkohol beigemischt ist, wurde das Produkt durch Kochen mit alkoholischem Kali verseift. Der erhaltene Sesquiterpenalkohol siedet als farbloses Öl, das etwas dickflüssiger ist als Nerolidol, bei 105° — 110° (0,5 mm). Nach nochmaliger Fraktionierung zeigt ein mittlerer Anteil folgende Konstanten:

$$d_4^{17} = 0,9093 \quad n_D^{17} = 1,4871$$

$$M_D \text{ für } C_{15}H_{26}O \sqrt{2} \text{ Ber. } 69,86, \quad \text{Gef. } 70,25$$

0,0963 gr Subst. gaben 0,2873 gr CO_2 und 0,1040 gr H_2O

$$C_{15}H_{26}O \quad \text{Ber. C } 81,08\% \quad \text{H } 11,71\% \\ \text{Gef. „ } 81,41\% \quad \quad \text{„ } 12,08\%$$

Es liegt hier wahrscheinlich in der Hauptsache das α -Bisabolol (Formel XII) vor, dem die anderen isomeren Monohydrate des Bisabolens beigemischt sein können. Nach dem Sättigen der absolut ätherischen Lösung dieses Alkohols mit trockenem Chlorwasserstoffgas unter Eiskühlung und Absaugen des Lösungsmittels im Vakuum (nach 2-tägigem Stehen) erstarrt der Rückstand weitgehend. Die nach dem Umkrystallisieren aus Methylalkohol erhaltenen Krystallblättchen bestehen nach Smp. und Mischprobe 79° — 80° aus Bisabolen-trichlorhydrat.

Einwirkung von Eisessig-Schwefelsäure auf d,l-Nerolidol.

100 gr Nerolidol wurden unter Eiskühlung mit einem Gemisch von 300 gr Eisessig und 1,5 gr Schwefelsäure portionsweise versetzt und bei gewöhnlicher Temperatur 15 Stunden geschüttelt. Die blauschwarze Farbe der Lösung verschwindet beim Eingießen in Wasser; das dabei ausgeschiedene rotbraune Öl wurde mit Äther gesammelt und die ätherische Lösung mit Natronlauge geschüttelt. Nach dem Trocknen über Natriumsulfat und Abdestillieren des Äthers wurde das Reaktionsprodukt bei 12 mm destilliert und dabei folgende Fraktionen abgetrennt:

| | |
|------------------------------------|----------|
| 1. 110 — 130° | 33,2 gr |
| 2. 130 — 140° | 25,8 „ |
| 3. 140 — 150° | 9,8 „ |
| 4. 150 — 160° | 17,6 „ |
| 5. 160 — 175° | 5,6 „ |
| Rückstand | 15,0 „ |
| Zusammen | 106,0 gr |

Bei der Behandlung des Nerolidols mit Eisessig-Schwefelsäure wird also hauptsächlich Wasser abgespalten. Ein Teil der Alkoholfraktion ist acetyliert, was schon aus der Zunahme des Gewichts beim Reaktionsprodukt folgt.

Das Sesquiterpen wurde nach Abtrennung der über 135° (12 mm) siedenden Anteile mehrmals über Natrium destilliert. Eine bei 122° bis 125° (12 mm) siedende Mittelfraktion besteht nach den Konstanten hauptsächlich aus aliphatischem Kohlenwasserstoff (Farnesen):

$$d_4^{18} = 0,8475 \quad n_D^{18} = 1,4869$$

M_D für $C_{15}H_{24}$ $\sqrt[4]{4}$ Ber. 69,61, Gef. 69,28

Die über 140° siedenden Fraktionen (Sesquiterpenalkohol und -acetat) wurden mit alkoholischem Kali zur Verseifung des Acetats gekocht. Das nach der üblichen Aufarbeitung gewonnene Öl wurde destilliert, wobei man 22 gr vom Sdp. 143°—170° (12 mm) erhielt. Eine bei 160°—165° siedende Fraktion besteht nach den Konstanten aus einem Gemisch aliphatischen und monocyclischen Produkts:

$$d_4^{18} = 0,9163 \quad n_D^{18} = 1,4973$$

M_D für $C_{15}H_{26}O$ $\sqrt[3]{3}$ Ber. 71,59; für $C_{15}H_{26}O$ $\sqrt[2]{2}$ Ber. 69,86; Gef. 71,01

Das ganze Alkoholgemisch wurde mit Phtalsäure-anhydrid am Wasserbade erwärmt und wie üblich¹⁾ aufgearbeitet. Aus der Phtalester-säure wurden 2,5 gr eines bei ca. 160° (12 mm) siedenden primären Alkohols (Farnesol) gewonnen. Der mit Phtalsäure-anhydrid nicht in Reaktion getretene Teil besteht zu 6 gr aus einem durch Wasserabspaltung entstandenen Sesquiterpengemisch vom Sdp. 125°—135° (12 mm), während die restlichen 9 gr aus dem bei 140°—170° (12 mm) siedenden Gemisch der tertiären Sesquiterpenalkohole zusammengesetzt sind. Eine bei 153°—157° siedende Fraktion zeigt die Konstanten:

$$d_4^{18} = 0,9133 \quad n_D^{18} = 1,4932$$

M_D für $C_{15}H_{26}O$ $\sqrt[3]{3}$ Ber. 71,59; für $C_{15}H_{26}O$ $\sqrt[2]{2}$ Ber. 69,86; Gef. 70,90

Es liegt wieder ein Gemisch monocyclischen und aliphatischen Alkohols vor. Letzterer dürfte wohl unverändertes Nerolidol vorstellen.

Dieses Gemisch tertiärer Sesquiterpenalkohole wurde in ätherischer Lösung mit trockenem Chlorwasserstoff bei 0° gesättigt und nach 2-tägigem Stehen im Eiskeller durch Evakuieren vom Lösungsmittel befreit. Der zum grossen Teil krystallisierte Rückstand wurde auf Ton gestrichen. Durch Waschen mit wenig Methylalkohol wurden 3 gr des rohen Chlorhydrats erhalten, das nach dem Umkrystallisieren aus Methylalkohol bei 79°—80° schmilzt und nach der Mischprobe aus Bisabolen-trichlorhydrat besteht.

Einwirkung von Ameisensäure in der Kälte auf d.l-Nerolidol.

100 gr Nerolidol wurden mit 200 gr 90-proz. Ameisensäure unter Eiskühlung versetzt und darauf 15 Stunden geschüttelt. Die anfangs violette Farbe des Gemisches geht dabei in Blau über. Beim Eingiessen

¹⁾ Vgl. z. B. *Ruzicka und Stoll, Helv. 7, 266 (1924).*

in Wasser verschwindet die Blaufärbung unter Abscheidung eines bräunlichen Öls, das in Äther aufgenommen wurde. Die ätherische Lösung wurde durch Schütteln mit Natronlauge von der Ameisensäure befreit und nach dem Trocknen mit Natriumsulfat bei 12 mm Druck destilliert. Neben 10 gr Destillationsrückstand siedet 88 gr Öl von 120°—170°. Zur Verseifung darin enthaltener Ameisensäureester von Sesquiterpenalkoholen wurde mit 10-proz. alkoholischer Kalilauge gekocht und nach der üblichen Aufarbeitung wieder bei 12 mm destilliert, unter Abtrennung folgender Fraktionen:

- | | |
|-----------------------------|-------|
| 1. 120—135° | 15 gr |
| 2. 135—143° | 20 „ |
| 3. 143—155° | 22 „ |
| 4. 155—170° | 23 „ |
| Destillationsrückstand 8 gr | |

Sesquiterpene. Die Fraktionen 1 und 2 wurden nochmals destilliert und die bis 137° (12 mm) siedenden Anteile dreimal über Natrium destilliert. Zwei verschiedene Fraktionen des so gewonnenen Kohlenwasserstoffs wurden näher untersucht:

| Sdp. 120—122° (12 mm) | Sdp. 125—127° (12 mm) |
|---|-----------------------|
| $d_4^{18} = 0,8372$ | $d_D^{18} = 0,8415$ |
| $n_D^{18} = 1,4799$ | $n_D^{18} = 1,4823$ |
| M_D Gef. 69,27 | M_D Gef. 69,21 |
| M_D Ber. für $C_{15}H_{24} \sqrt[4]{4}$ 69,61 | |

Es liegt also in der Hauptsache ein aliphatisches Sesquiterpen vor (Farnesen), dem geringe Mengen des monocyclischen Isomeren (Bisabolen) beigemischt sind.

Sesquiterpenalkohole. Die Fraktionen 3 und 4 wurden nochmals destilliert und danach die Daten zweier Anteile geprüft:

| Sdp. 146—148° (12 mm) | Sdp. 154—156° (12 mm) |
|--|-----------------------|
| $d_4^{18} = 0,9005$ | $d_4^{18} = 0,9153$ |
| $n_D^{18} = 1,4867$ | $n_D^{18} = 1,4925$ |
| M_D Gef. 70,93 | M_D Gef. 70,48 |
| M_D Ber. für $C_{15}H_{26}O \sqrt[3]{3}$ 71,58 | |
| für $C_{15}H_{26}O \sqrt[2]{2}$ 69,85 | |

Es liegt also ein Gemisch monocyclischer und aliphatischer Alkohole vor. In den tiefer siedenden (ca. 145°, 12 mm) Anteilen ist wahrscheinlich noch etwas unangegriffenes Nerolidol enthalten. Um das ferner vorhandene Farnesol zu isolieren, wurde die gesamte (= 45 gr) Sesquiterpenalkoholfraktion 24 Stunden mit Phtalsäure-anhydrid am kochenden Wasserbade erhitzt. Nach der in üblicher Weise erfolgten

Abscheidung der Phtalestersäure und Verseifung derselben erhielt man 17 gr Farnesol. Bei der Destillation der mit Phtalsäure-anhydrid nicht in Reaktion getretenen Anteile wurden neben 2 gr eines von 120°—140° (12 mm) siedenden Sesquiterpengemisches 22 gr der bei 140°—165° (12 mm) siedenden tertiären Sesquiterpenalkohole isoliert.

Bisabolol. Ein mittlerer Anteil der tertiären Alkoholfraktion vom Sdp. 154°—156° (12 mm) wurde näher untersucht:

$$d_4^{18} = 0,9216 \quad n_D^{18} = 1,4939$$

$$M_D \text{ für } C_{15}H_{26}O \sqrt{2} \quad \text{Ber. 69,85} \quad \text{Gef. 70,17}$$

Danach scheint hier praktisch einheitlich monocyclischer Sesquiterpenalkohol vorzuliegen. Beim Behandeln der ganzen tertiären Sesquiterpenalkoholfraktion mit trockenem Chlorwasserstoff konnte in der üblichen Weise nach dem Absaugen des Äthers und Abpressen des rotviolett gefärbten Krystallbreis auf Ton 11 gr eines festen Chlorhydrats erhalten werden, das nach dem Umkrystallisieren aus Methylalkohol bei 79—80° schmilzt und nach der Mischprobe mit Bisabolen-trichlorhydrat identisch ist.

3,625 mgr Subst. gaben 7,620 mgr. CO₂ und 2,89 mgr H₂O

C₁₅H₂₇Cl₃ Ber. C 57,38 H 8,67%

Gef. „ 57,36 „ 8,92%

Farnesol. Die durch Verseifung der Phtalestersäure erhaltenen 17 gr primären Sesquiterpenalkohols sieden bei 152—162° (12 mm). Die Daten einer bei 156° (12 mm) siedenden Fraktion stimmen gut mit denen des Farnesols überein.

$$d_4^{18} = 0,8945 \quad n_D^{18} = 1,4897$$

$$M_D \text{ für } C_{15}H_{26}O \sqrt{3} \quad \text{Ber. 71,60} \quad \text{Gef. 71,80}$$

Zur Identifizierung wurde daraus das Farnesal hergestellt. 15 gr des Farnesols wurden in 150 cm³ Eisessig mit 7 gr Chromsäure unter Kühlung versetzt und darauf etwa eine Stunde am Wasserbade bis zur reinen Grünfärbung erhitzt. Nach dem Eingießen in Wasser, Ausziehen mit Äther und Schütteln der ätherischen Lösung mit Natronlauge, wurde das Reaktionsprodukt bei 12 mm destilliert. Der bei 150—165° siedende Anteil gab ein Semicarbazon, das nach dem Umkrystallisieren aus Essigester bei 132° schmolz, und mit dem Farnesal-semicarbazon¹⁾, das aus Farnesol des Moschuskörner-öls hergestellt war, keine Schmelzpunktsdepression gab.

Einwirkung von Ameisensäure und alkoholischer Schwefelsäure auf d,l-Nerolidol.

150 gr Nerolidol wurden mit 300 gr 90-proz. Ameisensäure unter Kühlung versetzt und das Gemisch nach mehrstündigem Stehen

¹⁾ Vgl. *M. Kerschbaum*, B. 46, 1734 (1913).

2 Stunden im Ölbade am Rückflusskühler gekocht. Nach dem Erkalten wurde das Produkt in Äther gelöst und die ätherische Lösung mit Wasser und Natronlauge gewaschen. Das in Äther gelöste Öl wurde bei 12 mm destilliert, wobei etwa $\frac{3}{3}$ als über 200° siedende Polymerisationsprodukte im Destillationsrückstande bleiben. 40 gr eines dünnflüssigen farblosen Öls sotten dagegen bei 110—135° und wurden zur Reinigung mehrmals über Natrium destilliert. Zwei Fraktionen des erhaltenen Sesquiterpengemisches wurden näher untersucht:

| | |
|-----------------------|-----------------------|
| Sdp. 115—116° (12 mm) | Sdp. 125—126° (12 mm) |
| $d_4^{15} = 0,9091$ | $d_4^{15} = 0,9160$ |
| $n_D^{15} = 1,5022$ | $n_D^{15} = 1,5089$ |
| M_D Gef. 66,31 | M_D Gef. 66,55 |

$$M_D \text{ Ber. für } C_{15}H_{24} \sqrt{2} = 66,14$$

Beide Fraktionen bestehen also aus bicyclischem Kohlenwasserstoff.

Das gesamte Produkt (= ca. 30 gr) wurde darauf mit einer Lösung von 6 gr Schwefelsäure in 60 cm³ Alkohol 2 Stunden gekocht. Nach dem Versetzen mit Wasser, Ausziehen mit Äther und Trocknen mit Calciumchlorid wurde der Kohlenwasserstoff bei 12 mm destilliert, wobei nur wenig Rückstand zurückblieb. Nach nochmaliger Destillation über Natrium wurden folgende Fraktionen abgesondert:

1. 112—125° (12 mm) . . 5 gr
2. 125—135° (12 mm) . . 21 „

Diese Produkte wurden getrennt nochmals destilliert und je eine Mittelfraktion genauer untersucht:

| | |
|-----------------------|-----------------------|
| Sdp. 114—116° (12 mm) | Sdp. 125—127° (12 mm) |
| $d_4^{20} = 0,9069$ | $d_4^{20} = 0,9144$ |
| $n_D^{20} = 1,4964$ | $n_D^{20} = 1,5054$ |
| M_D Gef. 65,82 | M_D Gef. 66,28 |

$$M_D \text{ Ber. für } C_{15}H_{24} \sqrt{2} = 66,14$$

Das durch Isomerisierung mit Ameisensäure in der Hitze entstandene Produkt wird also durch alkoholische Schwefelsäure kaum mehr verändert. Zur Charakterisierung wurde versucht, aus den Kohlenwasserstoffen krystallisierte Chlorhydrate zu gewinnen, was jedoch nicht gelang.

Die oben erwähnten Fraktionen 1 und 2 wurden getrennt in absolut ätherischer Lösung unter Eiskühlung mit trockenem Chlorwasserstoffgas gesättigt. Nach mehrtägigem Stehen der blauen Lösung im Eiskeller wurde der Äther im Vakuum abgesaugt. Der blaue ölige Rückstand krystallisierte trotz 14-tägigem Stehen im Eiskeller und Animpfens mit Cadinen-dichlorhydrat nicht im geringsten. Es wurden

daher aus dem Chlorhydrat die Kohlenwasserstoffe wieder regeneriert. Nach 24-stündigem Kochen mit 20-proz. alkoholischer Kalilauge wurde ein Teil des Alkohols am Wasserbade abdestilliert, der Rückstand mit Wasser versetzt und mit Äther extrahiert. Das erhaltene Kohlenwasserstoffgemisch wies wieder den gleichen Sdp. auf. Nach zweimaligem Destillieren über Natrium, um geringe Mengen chlorhaltiger Produkte zu entfernen, wurden zwei Anteile des Gemisches getrennt dehydriert, und zwar 5,3 gr vom Sdp. 114—120° (12 mm) mit 2,5 gr Schwefel und 13,5 gr vom Sdp. 120—135° (12 mm) mit 6,4 gr Schwefel. Bei der Destillation der Dehydrierungsprodukte wurden je drei Fraktionen von folgendem Siedepunkt aufgefangen (12 mm): 120—135°, 135—145°, 145—165°. Alle diese Produkte gaben mit alkoholischer Pikrinsäure versetzt reines Cadalin-pikrat vom Smp. und Mischprobe 115°. Auch nach fraktionierter Krystallisation konnte daneben kein anderes Pikrat aufgefunden werden. Zur weiteren Sicherstellung dieses Befundes wurde das Cadalin aus dem Pikrat durch Erwärmen mit Natronlauge regeneriert und ins Styphnat verwandelt, das sich nach Smp. und Mischprobe 139° mit Cadalin-styphnat als identisch erwies. Die Gesamtausbeute an Cadalin betrug mindestens 30%.

Einwirkung von Chlorwasserstoff auf d,l-Nerolidol.

50 gr Nerolidol wurden in 300 cm³ absoluten Äthers gelöst und unter Eiskühlung mit trockenem Chlorwasserstoffgas gesättigt. Nach 2-tätigem Stehen bei 0° wurde der Äther im Vakuum abgesaugt und das rotbraune, zähflüssige Öl mehrere Tage im Eiskeller stehen lassen. Die ganze Masse war danach mit Krystallen durchsetzt. Durch Aufstreichen auf eisgekühlte Tonteller konnte das beigemengte Öl von den Krystallen entfernt werden. Diese Operation muss im Eiskeller ausgeführt werden, woselbst auch die Tonteller mit dem Gemisch 1—2 Tage verbleiben müssen, da sonst die Krystalle wieder schmelzen. Man konnte so 10 gr festes Chlorhydrat gewinnen, das nach mehrmaligem sehr vorsichtigem Umkrystallisieren aus Methylalkohol bei 50—51° schmilzt und aus feinen, farblosen Blättchen besteht. Um ein Verschmieren des Chlorhydrats zu verhindern, darf beim Umkrystallisieren nur kurz erwärmt werden.

3,875 mgr Subst. gaben 7,335 mgr CO₂ und 2,84 mgr H₂O
 C₁₅H₂₈ Cl₄ Ber. C 51,40 H 8,05%
 Gef. „ 51,64 „ 8,20%

Es liegt danach wahrscheinlich das Tetrachlorhydrat des Farnesens vor, das jedoch infolge der nur sehr schwer stattfindenden Wiederabspaltung eines Teils des gebundenen Chlorwasserstoffs nicht unverändert regeneriert werden konnte.

Bei 2-tätigem Kochen von 20 gr Chlorhydrat mit 20-proz. alkoholischer Kalilauge wurde nach der üblichen Aufarbeitung ein dickflüssiges, in der Hauptsache von 170—190° (12 mm) siedendes Öl gewonnen,

das stark chlorhaltig war. Etwa 25% des Reaktionsproduktes blieb als Destillationsrückstand zurück. Um die vollständige Abspaltung des Chlors zu versuchen, wurde das Destillat (= 13 gr) 2 Tage mit 50 gr wasserfreien Natriumacetats und 100 gr Eisessig gekocht. Da das Reaktionsprodukt immer noch stark chlorhaltig war, wurde es 24 Stunden mit 20-proz. alkoholischer Kalilauge im Autoklaven auf 170—180° erhitzt. Hierbei wurden jedoch nach der Aufarbeitung nur 2 gr eines von 120—135° (12 mm) siedenden Kohlenwasserstoffs erhalten, während der Rest noch chlorhaltig war und grösstenteils aus Polymerisationsprodukten bestand. Nach der Destillation des Kohlenwasserstoffs über Natrium wurden die Konstanten des bei 123—130° (12 mm) siedenden Anteils bestimmt:

$$d_4^{20} = 0,8576 \quad n_D^{20} = 1,4880$$

M_D für $C_{15}H_{24}$ [4] Ber. 69,5; für $C_{15}H_{24}$ [3] Ber. 67,8 Gef. 68,6

Es liegt also wohl ein Gemisch des Farnesens mit durch Isomerisierung entstandenen cyclischen Produkten (ev. Bisabolen?) vor.

Regenerierung des synthetischen Bisabolens aus seinem Trichlorhydrat.

8 gr synthetisches Trichlorhydrat wurden mit einem Gemisch von 30 gr wasserfreiem Natriumacetat und 100 gr Eisessig 24 Stunden im Ölbad gekocht. Nach dem Versetzen mit Wasser, Ausziehen mit Äther und Schütteln der ätherischen Lösung mit Natronlauge wurde der Kohlenwasserstoff destilliert. Erhalten wurden ca. 4 gr vom Sdp. 130—137° (12 mm). Nach zweimaligem Destillieren über Natrium wurde eine bei 133—134° (12 mm) siedende Fraktion untersucht:

$$d_4^{21} = 0,8717 \quad n_D^{21} = 1,4923$$

M_D für $C_{15}H_{24}$ [3] Ber. 67,87 Gef. 67,99.

Gewinnung des Bisabolen-trichlorhydrats aus Opopanax-öl.

Aus 250 gr Opopanax-öl der Firma *Schimmel & Co.* wurde durch Destillation neben ca. 90 gr einer bis 110° (12 mm) siedenden Fraktion erhalten: ca. 100 gr der Sesquiterpenfraktion (Sdp. 110—140°, 12 mm) und 50 gr Nachlauf (Sdp. bis 180°, 12 mm). Die Sesquiterpene wurden zweimal über Natrium destilliert und darauf in ätherischer Lösung ins Chlorhydrat verwandelt. Dieses stellt einen mit Öl durchtränkten Krystallbrei dar. Das nach dem Abpressen auf Ton und Umkrystallisieren aus Methylalkohol erhaltene Bisabolen-trichlorhydrat vom Smp. 79—80° wurde oben zu den Mischproben angewandt.

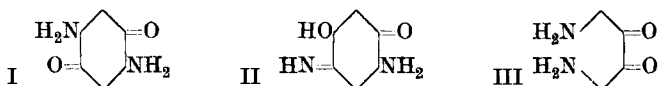
Zürich, Chem. Institut der Eidg. Techn. Hochschule.

Über 1,2-Diamino-4,5-o-chinon und einige Derivate desselben¹⁾

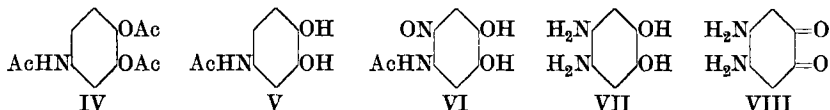
von Ernst Hoehn.

(3. IV. 25.)

Symmetrische²⁾ Diamino-chinone des Benzols sind in folgenden drei isomeren Formen möglich:



Das 1,4-Diamino-chinon (I) ist von *Kehrmann* und *Betsch*³⁾, das Amino-oxy-chinonimin (II) von *Typke*⁴⁾ dargestellt und eingehend beschrieben worden, während das 1,2-Diamino-o-chinon (III) noch unbekannt war. Es ist mir gelungen, diese Lücke auszufüllen. Ausgehend vom Triacetyl-amino-brenzcatechin⁵⁾ soll die Darstellung des Chinons durch die folgende Reihe von Formelbildern illustriert werden:



Aus der schwach ammoniakalisch gemachten, wässrigen Lösung des 1,2-Diamino-4,5-brenzcatechin-dichlorhydrats (VII) fällt das 1,2-Diamino-o-chinon (VIII) durch Luftoxydation in braunen Nadelchen aus. Wegen der geringen Löslichkeit in den üblichen Lösungsmitteln ist es bis jetzt nicht umkrystallisiert worden; umsoweniger, als für die nachfolgend beschriebenen Versuche das Präparat von vollauf genügender Reinheit war. Die Eigenschaften und Reaktionen des 1,2-Diamino-chinons sind in der Tabelle beschrieben, die einen Vergleich der drei Isomeren enthält. (Siehe Tabelle!)

¹⁾ Diese kleine Arbeit wurde auf Veranlassung von Herrn Prof. Dr. *F. Kehrmann* im organischen Laboratorium der Universität Lausanne ausgeführt, in Fortsetzung meiner Doktorarbeit. Es sei mir hier gestattet, meinem verehrten Lehrer für sein freundliches Entgegenkommen und seine Ratschläge, die er mir bei der Ausführung dieser Untersuchung in liebenswürdiger Weise zukommen liess, meinen verbindlichsten Dank auszusprechen.

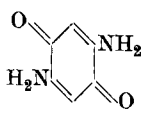
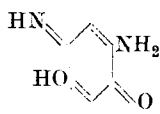
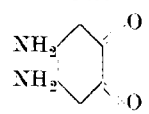
²⁾ Falls die Stellen 1, 2, 4, 5 des Benzolkernes substituiert sind und man von der Desmotropie ortho- nach para-Chinon absehen will.

³⁾ B. 30, 2102 (1897).

⁴⁾ B. 16, 555 (1883).

⁵⁾ *Kehrmann* und *Hoehn*, Helv. 8, 218 (1925).

Vergleichende Tabelle der Reaktionen der symmetrischen Diamino-benzo-chinone.

| Reaktion | Diamino-p-chinon ¹⁾  | Amino-oxy-chinonimid  | 1, 2-Diamino-o-chinon  |
|--|---|---|--|
| Farbe | hellviolett | dunkelviolett | braun |
| Zersetzungs punkt | 325—330° | 310—315° | 290—295° |
| In der Kälte mit verd. NaOH | unlöslich | leicht löslich Lösung bräunlichrot | leicht löslich Lösung rot |
| H ₂ SO ₄ , konz. . . | Orange, beim Verdünnen mit Wasser hellviolett, diese Lösung beim Erhitzen zum Sieden fast momentan hellgelb. | In Schwefelsäure ²⁾ von 98—100% schmutziggelblich. Beim Verdünnen mit wenig Wasser rotviolett, mit viel Wasser fuchsinrot, welche Farbe auch beim Aufkochen sich nicht ändert. | Rein violett, beim Verdünnen mit Wasser orangefarb. Lösung, die beim Kochen fast momentan hellgelb wird. |
| Darstellung . . . | p-Derivat aus Hydrochinon | m-Derivat aus Resorcin | o-Derivat aus Brenzcatechin |

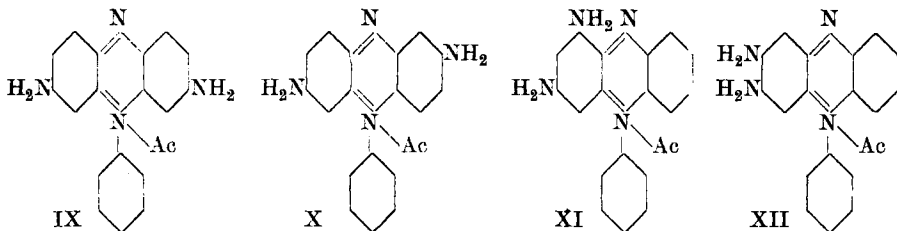
Auffallend sind die reciproken Schwefelsäurereaktionen des para- und des ortho-Derivates. Die Lösung des Diamino-p-chinons in konz. Schwefelsäure ist orangefarbig, während das 4, 5-Diamino-o-chinon in verdünnter Lösung diese Farbe zeigt. Umgekehrt ist das p-Derivat in verd. Lösung violett, während das o-Isomere diese Farb-reaktion in konz. Schwefelsäure aufweist.

Von dem Diamino-brenzcatechin wurde ferner ein Tetracetyl-derivat dargestellt. Wichtiger jedoch scheint mir die Kondensationsmöglichkeit dieses neuen o-Chinons mit o-Diaminen zu sein. So gelang die Darstellung eines vierten Isomeren des Pheno-safranins (XII), in welchem die beiden Amidogruppen im selben Benzolkern und in ortho-Stellung zueinander sich befinden. Die drei bisher bekannten Pheno-safranine sind in den Formeln IX, X und XI mit dem neuen XII zusammengestellt.

Dass das neue Diamino-o-chinon die angegebene Konstitution besitzt, geht daraus hervor, dass es sich durch kurzes, gelindes Er-

¹⁾ *Kehrmann* und *Betsch*, loc. cit.

²⁾ Das dreisäurige Salz scheint seinerzeit von den Entdeckern nicht beobachtet worden zu sein, vielleicht weil die handelsübliche konz. Schwefelsäure noch nicht die hohe Konzentration aufwies, wie die heutige.



wärmen in verdünnter Schwefelsäure in das Dioxychinon¹⁾ überführen lässt. Die leichte Substituierbarkeit des zum zweiten Chinonsauerstoffatom para-ständigen Wasserstoffatoms zeigt sich auch bei der Einwirkung von Anilin auf 4-Acetamino-o-chinon²⁾. Dieses Produkt wurde in der früheren Arbeit nur angedeutet³⁾; es soll hier noch genauer beschrieben werden. Wie die eingehende Untersuchung ergeben hat, verläuft die Reaktion nicht ganz einfach. Es tritt nicht nur ein Anilinrest ein, d. h. es wird nicht nur das in der 5-Stellung sich befindende, leicht angreifbare Wasserstoffatom substituiert, sondern auch die Acetaminogruppe eliminiert und das eine der beiden Chinonsauerstoffatome ersetzt. Das Resultat war somit das bereits auf anderem Wege dargestellte Dianilino-chinon-anil⁴⁾.

Experimenteller Teil.

4-Acetamino-5-nitroso-brenzcatechin (VI, s. o.).

10 gr Triacetyl-amino-brenzcatechin werden mit 8 gr Natriumhydroxyd, gelöst in 15 cm³ Wasser, in der Kälte partiell verseift. Es tritt Selbsterwärmung ein, weshalb Kühlung mit Eiswasser notwendig ist. Sobald alles Triacetyl-derivat in Lösung gegangen, gibt man 4 gr Kaliumnitrit als konz. Lösung zu, kühlt auf 0° ab und versetzt vorsichtig mit Eisessig bis zur stark sauren Reaktion. Die Temperatur soll nicht über 0° steigen. Man lässt das Reaktionsgemisch zwei Stunden unter Eiskühlung stehen und hierauf weitere zwei Stunden bei einer Temperatur von 10—15°. Der Nitrosokörper scheidet sich in rein gelben Kryställchen aus, wird abfiltriert und aus heissem Wasser oder besser 20-proz. wässrigem Alkohol umkrystallisiert. Er fängt bei 230° an, sich zu zersetzen. Zur Analyse wurde bei 110° getrocknet.

0,0972 gr Subst. gaben 13,00 cm³ N₂ (15°, 705 mm)

C₈H₅O₄N₂ Ber. N 14,28% Gef. N 14,29%

Eigenschaften: löslich in konz. Schwefelsäure mit gelber, in Natronlauge mit tieferer Farbe. Ferner löslich mit gelber Farbe in Alkohol, Aceton, Chloroform, Äther, heissem Benzol und heissem Wasser, unlöslich in Ligroin.

Ausbeute: 80% berechnet auf Triacetyl-amino-brenzcatechin.

¹⁾ Nietzki und Schmidt, B. 21, 2374 (1888).

²⁾ Kehrman und Hoehn, loc. cit.

³⁾ loc. cit.

⁴⁾ Zincke und Hagen, B. 18, 787 (1885); Jackson und Koch, B. 31, 1457 (1898).

4,5-Diamino-brenzcatechin-dichlorhydrat. (VII., s. o.).

Die Reduktion des Nitrosokörpers gelingt in alkoholischer Lösung mit überschüssigem Stannochlorid. Man verdampft zur Trockene, um die Salzsäure zu verjagen, wobei zugleich der Acetylrest abgespalten wird. Den Rückstand löst man in viel warmem Wasser und fällt die Zinnionen mit Schwefelwasserstoff vollständig aus. Die verdünnte wässrige Lösung des 1,2-Diamino-4,5-brenzcatechins wird im Vakuum konzentriert, um Luftoxydation zu verhindern, wobei dann das Dichlorhydrat in feinen Krystallblättchen auskrystallisiert. Eventuell ist es notwendig, die überschüssige Salzsäure durch Bicarbonat teilweise zu neutralisieren. Der abfiltrierte Niederschlag von Dichlorhydrat ist sehr rein; er wurde zur Analyse aber noch aus heissem Wasser umkrystallisiert und der dabei durch Oxydation sich bildende rote Farbstoff durch Tierkohle entfernt. Der in den Mutterlaugen verbliebene Rest wurde durch Luftoxydation in schwach ammoniakalischer Lösung in Diamino-chinon übergeführt, rein genug für Kondensationsversuche. Das Salz wurde im Vakuum über Calciumchlorid zur Gewichtskonstanz getrocknet.

0,1764 gr Subst. gaben 0,2290 gr AgCl
 $C_8H_8O_2N_2 \cdot 2 HCl$ Ber. Cl 33,3% Gef. Cl 32,1%

Eigenschaften: 1,2-Diamino-4, 5-brenzcatechin-dichlorhydrat löst sich in konz. Schwefelsäure mit oranger Farbe, welche Lösung beim Verdünnen mit Wasser fuchsinrot wird. (Vermutlich tritt eine Kondensation ein.) Die fuchsinrote Lösung nimmt beim Versetzen mit Ammoniak gelbe Farbe an. Die schwachsaure Lösung des Diamino-brenzcatechins wird durch Oxydation mit Ferrichlorid violett.

Gesamtausbeute: reines Dichlorhydrat, zusammen mit Chinon, erhalten durch Oxydation der Mutterlaugen, berechnet als Dichlorhydrat: 50%, berechnet auf Nitrosoacetamino-brenzcatechin.

1,2-Diamino-o-chinon (VIII., s. o.).

Die wässrige Lösung des Dichlorhydrats von Diamino-brenzcatechin wird schwach ammoniakalisch gemacht und an der Luft geschüttelt, bis sich der Niederschlag nicht mehr vermehrt. Das Chinon ist in mikroskopisch feinen, braunen Nadelchen ausgefallen, wird abfiltriert und mit kaltem Wasser gewaschen, bis die Mutterlauge farblos abläuft. Zur Analyse wurde bei 110° getrocknet.

0,0766 gr Subst. gaben 14,79 cm³ N₂ (21°; 706,1 mm)
 $C_8H_6O_2N_2$ Ber. N 20,29% Gef. N 20,28%

Eigenschaften und Reaktionen: Das Chinon löst sich selbst in heissem Wasser nur sehr schwer auf, leicht dagegen in verdünnter Salzsäure. Die Lösung in Natronlauge ist rein rot, die in konz. Schwefelsäure rein violett und wird beim Verdünnen mit Wasser orangefarbig. Durch gelindes Erwärmen der verdünnten schwefelsauren Lösung entsteht Dioxychinon, das durch vergleichende Reaktionen identifiziert worden ist.

Tetracetyl-diamino-brenzcatechin.

Die Acetylierung des Diamino-brenzcatechins geht relativ glatt vor sich mit einem Überschuss an frisch destilliertem Essigsäure-anhydrid und der zur Bindung der freiwerdenden Salzsäure nötigen Menge geschmolzenem Natriumacetat. Man erhitzt am Rückflusskühler eine halbe Stunde zum Sieden, kühlt ab, versetzt mit der gleichen Menge Wasser, erhitzt einige Zeit zum Sieden und neutralisiert die überschüssige Essigsäure mit Bicarbonat, wobei ein dicker Niederschlag des Tetracetyl-derivates auskrystallisiert. Mit Tierkohle gereinigt und aus 20-proz., wässrigem Alkohol umkrystallisiert, zeigen die feinen, farblosen Nadeln einen Smp. von 224—225°. Zur Analyse wurde bei 110° getrocknet.

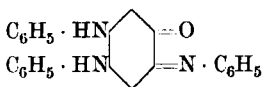


0,1439 gr Subst. gaben 12,71 cm³ N (23,1°, 706 mm)

C₁₄H₁₈O₆N₂ Ber. N 9,15% Gef. N 9,15%

Dianilino-chinon-anil.

Versetzt man die Suspension von 1 gr 4-Acetamino-o-chinon in 10 cm³ Alkohol mit 5 gr Anilin, so tritt augenblicklich Dunkelfärbung ein. Man erhält eine dunkle, braunrote Reaktionslösung, aus der nach 24-stündigem Stehen bei ca. 50° eine dunkle Krystallmasse sich ausscheidet.



Nach dem Abfiltrieren und Auswaschen mit

Alkohol krystallisiert man aus siedendem Ligroin um und erhält prächtige, dunkelrotbraune, nadelartige Krystalle. Sie zeigen nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Ligroin ganz einheitlichen Charakter und schmelzen exakt bei 207,5°. Aus den Mutterlaugen erhält man beim Wegdestillieren des überschüssigen Lösungsmittels noch eine zweite Krystallisation. Zur Analyse wurde bei 110° getrocknet.

0,0843 gr Subst. gaben 9,4 cm³ N₂ (22,8°, 715 mm)

0,0777 gr Subst. gaben 8,59 cm³ N₂ (27°, 728,5 mm)

C₂₄H₂₂ON₃ Ber. N 11,51% Gef. N 11,76; 11,6%

Vergleichsreaktionen mit dem auf anderem Wege¹⁾ erhaltenen Dianilino-chinon-anil ergaben völlige Übereinstimmung.

2,3-Iso-pheno-safranin. (XII, s. ö.).

0,5 gr 1,2-Diamino-o-chinon und 0,75 gr salzsaures Phenylphenylendiamin werden in 25 cm³ Alkohol suspendiert und mit 5 Tropfen verdünnter Salzsäure versetzt. Unter zeitweiligem Umrühren lässt man die Kondensation eine Woche bei gewöhnlicher Temperatur vor sich gehen und beschleunigt sie zum Schlusse, indem man einen Tag auf ca. 60° erwärmt. Die Farbenintensität nimmt stets zu. Nuance nach beendigter Reaktion rotorange. Man verdünnt mit 200 cm³ Wasser, filtriert von den ausgeschiedenen Flocken ab und extrahiert das unver-

¹⁾ Zincke und Hagen, loc. cit. Jackson und Koch, loc. cit.

änderte Phenyl-phenylendiamin mit Äther. Die reine wässrige Lösung des Chlorids von Isoafranin wird mit Natriumnitrat gesättigt und nach vollständigem Ausfällen das Nitrat des Farbstoffs abfiltriert. Ausbeute: 40% der Theorie. Das orangefarbige Nitrat ist leicht löslich in Wasser. Aus der wässrigen Lösung wird durch Überchlorsäure das orangefarbige Perchlorat in mikroskopischen Nadeln ausgefällt.

Das Chloroplatinat ist schwer löslich in Wasser und fällt beim Versetzen der wässrigen Nitratlösung mit Platinchlorwasserstoffsäure sofort als braunroter krystallisierter Niederschlag aus. Zur Analyse wurde bei 110° getrocknet.

0,1518 gr Subst. gaben 0,0252 gr Pt
 $(C_{18}H_{14}N_4Cl)_2PtCl_4$ Ber. Pt 16,35% Gef. Pt 16,60%

Wie vorauszusehen war, handelt es sich beim 2,3-Iso-pheno-safranin um einen äusserst stark basischen Farbstoff. Seine Salze sind in kaltem Wasser schwer löslich und zeigen orange bis braunrote Farbe. Die wässrige Lösung des einsäurigen Salzes ist orangefarbig und zeigt ebensolche Fluoreszenz. Es lassen sich deutlich vier Salzreihen unterscheiden: in rauchender Schwefelsäure: braunrot; in 98-proz. Schwefelsäure: olivgrün; versetzt man diese Lösung mit etwas Wasser, so erhält man die Lösung des zweisäurigen rotbraunen Salzes, beim Verdünnen mit viel Wasser tritt noch stärkere Aufhellung ein: die Lösung des einsäurigen Salzes ist orangefarbig und zeigt deutliche Fluoreszenz.

Lausanne, Organ. Laboratorium der Universität, März 1925.

Etude de la solubilité du fluorure de calcium dans l'acide acétique

par L. Duparc, P. Wenger et G. Graz.

(6. IV. 25.)

Au cours d'une étude sur la séparation de l'acide phosphorique et du fluorure de calcium, nous avons pu constater que la méthode basée sur l'insolubilité du fluorure du calcium dans l'acide acétique nous conduisait toujours à des résultats inexacts, dus probablement à une solubilité plus ou moins grande du fluorure de calcium dans ce réactif. Il nous a donc paru indispensable de procéder, avant de continuer notre travail, à une étude complète de la solubilité de ce composé dans l'acide acétique et de vérifier en même temps le pouvoir dissolvant des acides chlorhydrique et nitrique.

Nos expériences, qualitatives d'abord, puis quantitatives, ont porté sur la solubilité de la fluorine, séchée à 100° puis calcinée pour enlever toute trace d'humidité, dans:

- 1) de l'acide chlorhydrique de concentration 2-N, N, 0,5-N.
- 2) de l'acide nitrique de concentration 2-N, N, 0,5-N.
- 3) de l'acide acétique de concentration 2-N, N, 0,5-N.

Expériences avec l'acide chlorhydrique.

Nous avons pris 0,5 gr. de fluorine très finement pulvérisée et calcinée, que l'on chauffe à ébullition pendant 15 minutes dans 25 cm³ d'acide chlorhydrique de différentes concentrations.

On laisse reposer, puis filtre sur un filtre gravimétrique et lave à l'eau distillée. On sèche alors filtre et précipité, puis calcine en creuset de platine. La quantité trouvée, soustraite de 0,5 gr., nous donne la quantité de fluorure de calcium qui a été dissoute.

Résultats des expériences.

| Réactifs: | % de CaF ₂ entré en solution |
|------------------------------|---|
| HCl 2-N (titre: 0,0729): | 51,04% |
| HCl N (titre: 0,03645): | 32,96% |
| HCl 0,5-N (titre: 0,018225): | 21,92% |

Expériences avec l'acide nitrique.

Nos expériences avec l'acide nitrique ont été faites de même façon qu'avec l'acide chlorhydrique. En soustrayant la quantité de fluorure de calcium non attaquée, de la quantité totale, on obtient la quantité réellement dissoute dans les acides nitriques de différentes concentrations.

Résultats des expériences.

| Réactifs: | % de CaF ₂ entré en solution |
|--|---|
| HNO ₃ 2-N (titre: 0,12604): | 48,74% |
| HNO ₃ N (titre: 0,06302): | 30,32% |
| HNO ₂ 0,5-N (titre: 0,03151): | 20,25% |

On voit que dans les acides chlorhydrique et nitrique, la fluorine est très soluble.

Ce sont du reste des faits constatés depuis longtemps, mais nous avons jugé bon de refaire les expériences afin de pouvoir tabler sur des chiffres précis.

EXPÉRIENCES AVEC L'ACIDE ACÉTIQUE.

Pour l'acide acétique, par contre, la théorie prétend que la fluorine est pratiquement insoluble dans cet acide. Nous avons fait des essais très précis dans un appareil spécial pour la solubilisation de façon à ce que les résultats soient rigoureusement exacts.

La tâche que nous nous sommes proposée est d'étudier la solubilité, à différentes températures, de la fluorine (CaF₂) dans l'acide acétique de concentration:

- 1) 2-N (de titre: 0,120)
- 2) N (de titre: 0,060)
- 3) 0,5-N (de titre 0,030).

La méthode consiste donc à soumettre le fluorure de calcium pendant un certain nombre d'heures à l'influence de la solution, agissant comme dissolvant; de faire une prise de 100 cm³, d'analyser cette

prise pour connaître la quantité de sel qui a passé en solution, ensuite de répéter ces mêmes opérations pour chaque nouvelle température à laquelle nous voulons opérer.

Les résultats trouvés par l'expérience nous ont permis de tracer deux courbes qui résument notre travail.

Soumettre un sel à l'influence d'une solution pendant un temps assez long et à une température rigoureusement constante, est une opération qui nécessite forcément l'emploi d'un thermostat.

L'appareil que nous avons utilisé au cours de nos recherches est du modèle ordinaire, aussi serait-ce superflu de le décrire en détail (appareil en tôle, rempli d'eau, muni d'un agitateur mû par un moteur hydraulique, et d'un appareil de chauffe permettant d'obtenir toutes les températures, depuis la température ordinaire jusqu'à 100°).

Pour que la température reste constante pendant toute la durée de l'expérience, nous avons adapté au thermostat un régulateur basé sur la dilatation assez régulière d'une solution de chlorure de calcium, qui permettait à du mercure, placé dans un tube en „U“, de diminuer ou d'augmenter la flamme qui servait à chauffer notre appareil. Un thermomètre placé à l'intérieur du thermostat, indiquait à chaque instant la température.

Le premier point à connaître était le temps nécessaire aux solutions d'acides pour dissoudre la quantité maximale de sel à une température donnée. Pour cela, nous avons placé dans le thermostat trois erlenmeyer de 300 cm³; nous y avons introduit un poids déterminé de notre sel (en l'occurrence: 1 gramme), nous l'avons rempli des différentes solutions, nous avons mis en marche l'appareil, en notant exactement le commencement de l'expérience. Après un intervalle de 3 heures, nous avons fait une prise de 100 cm³ que nous avons analysée; nous avons répété la même opération au bout de 4 heures. Ceci nous a permis de conclure que la durée de nos expériences devait être de 3 heures, si nous voulions obtenir une saturation complète.

Un deuxième point à établir était la pureté des solutions d'acide acétique employées; nous en avons pris 100 cm³ que nous avons évaporés en capsule de platine, puis nous avons calciné.

Si les solutions ne contenaient pas d'impuretés nous devions retrouver pour la capsule le même poids avant et après l'analyse; c'est en effet ce que l'expérience nous a montré.

Ceci établi, nous n'avions plus qu'à commencer nos essais. Nous avons pris trois erlenmeyer de 300 cm³. Dans chacun d'eux, nous avons introduit 1 gr. de fluorure de calcium, puis nous les avons remplis:

- I. de 200 cm³ de l'acide acétique 2-N (de titre 0,120)
- II. de 200 cm³ de l'acide acétique N (de titre 0,060)
- III. de 200 cm³ de l'acide acétique 0,5-N (de titre 0,030)

puis nous les avons soigneusement bouchés.

Les trois récipients furent introduits dans le thermostat et l'appareil mis en marche (ce mode de faire nous permettait d'opérer en même temps pour les 3 dissolvants). Il était nécessaire d'agiter continuellement pour que la dissolution se poursuive convenablement. Au bout de 3 heures, nous faisons une prise de 100 cm³ en opérant comme suit: la dissolution est filtrée à travers un entonnoir porté à la même température que le thermostat grâce à une enveloppe remplie d'eau qu'on chauffe plus ou moins. Le liquide filtré est reçu dans un ballon jaugé de 100 cm³.

Cette prise, évaporée à sec, en capsule de platine est calcinée au chalumeau pendant 3 heures et pesée comme oxyde de calcium, puis en ajoutant de l'acide sulfurique, on transforme en sulfate et dose comme tel.

La différence de poids entre la capsule vide et la capsule après l'expérience, nous donne la quantité de fluorure de calcium dissous.

Résultats des expériences.

Le fluorure de calcium sec et calciné, nous avons fait nos expériences dans les 3 solutions différentes à 40°, 60°, 80°, 100°. Ceci, pour avoir un nombre de points suffisants pour établir notre courbe d'une façon certaine. A chaque température, nous avons fait deux essais parallèles, de manière à être sûr de nos résultats qui nous ont donné les chiffres suivants:

(Tous les poids indiquent la quantité du sel dissous dans 100 cm³ du dissolvant).

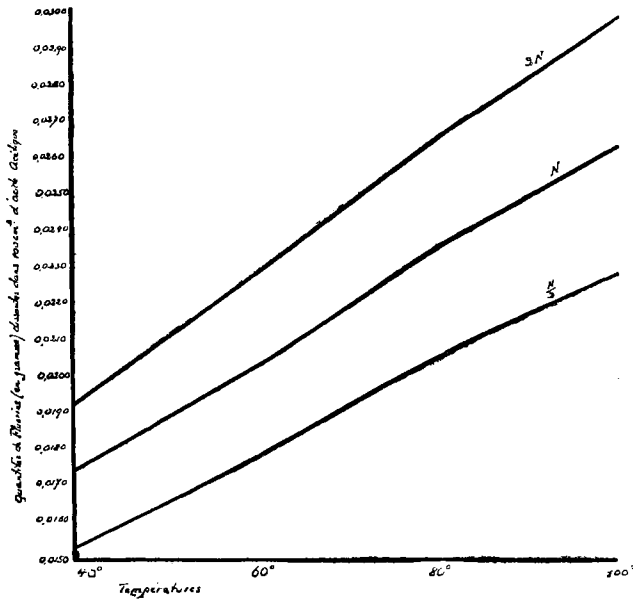
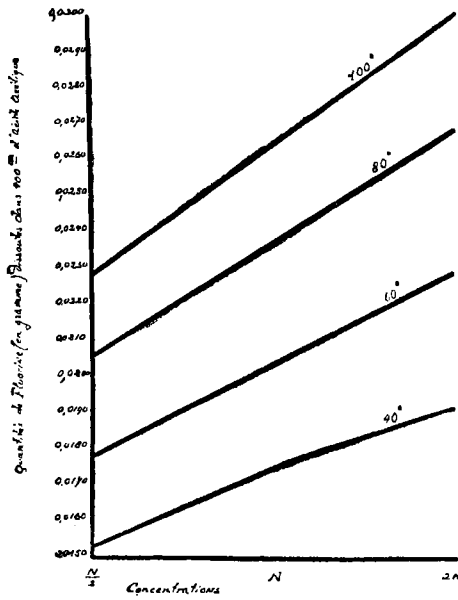
| | | | |
|------|-----------------------------|------------------------|----------|
| 40° | dans CH ₃ · COOH | de concentration 0,5-N | = 0,0153 |
| | dans „ | de concentration N | = 0,0175 |
| | dans „ | de concentration 2-N | = 0,0192 |
| 60° | Concentration 0,5-N | = 0,0178 | |
| | Concentration N | = 0,0203 | |
| | Concentration 2-N | = 0,0229 | |
| 80° | Concentration 0,5-N | = 0,0206 | |
| | Concentration N | = 0,0237 | |
| | Concentration 2-N | = 0,0267 | |
| 100° | Concentration 0,5-N | = 0,0229 | |
| | Concentration N | = 0,0264 | |
| | Concentration 2-N | = 0,0300 | |

D'après ces résultats nous avons tracé les deux courbes suivantes:

I. L'une représente la quantité de sel dissous en fonction des concentrations.

En abscisse nous avons porté les concentrations et en ordonnée la quantité de fluorure dissous en dixièmes de milligramme.

II. L'autre la quantité de sel dissous (en ordonnée) en fonction des températures (en abscisse).



Die elektrochemische Oxydation der Benzolhomologen ¹⁾. II. Cymol

von Fr. Fichter und Jacques Meyer.

(4. XI. 24.)

Das Cymol liefert bei elektrochemischer Oxydation nach *H. D. Law* und *F. M. Perkin*²⁾ in aceton-schwefelsaurer Lösung an Platinanoden Isopropylbenzaldehyd (Cuminaldehyd, Cuminol) und einen nicht näher charakterisierten Dialkohol $C_{10}H_{12}(OH)_2$. Wir prüften zuerst den Verlauf des Versuchs ohne organisches Lösungsmittel.

1. Elektrochemische Oxydation einer Emulsion von Cymol in wässriger Schwefelsäure.

26,8 gr Cymol³⁾ und 370 cm³ n. Schwefelsäure werden in einem elektrolytisch voroxydierten Bleitopf mit 0,0066 Amp./cm² und mit 6 Farad/Mol bei 90° (Thermostat mit elektrischer Heizung) elektroxydiert, während eine rasch rotierende Tonzelle mit 5-n. Schwefelsäure und Zinnkathode für feine Emulsion sorgt.

Die gesamte gelb bis braun gefärbte Flüssigkeit wird dann abgesaugt, wobei bräunliche, noch etwas klebrige Terephtalsäure zurückbleibt. Das zweischichtige Filtrat wird im Scheidetrichter getrennt und aus der Cymolschicht nach Verdünnen mit Äther durch etwa zehntägiges Stehenlassen (unter öfterem Umschütteln) mit gesättigter Natriumbisulfitlösung der Cuminaldehyd als krystallinische Bisulfitverbindung gewonnen. Das vom Aldehyd befreite Cymol gab beim Schütteln mit 2-n. Natriumcarbonatlösung Cuminsäure ab. Bei der Destillation ging es dann glatt über und hinterliess nur eine Spur braunen Rückstandes.

Die wässrige Schicht wurde mit Äther extrahiert und lieferte p-Acetylbenzoësäure neben einem Rest von Terephtalsäure.

Identifizierung und Analysen:

1. Terephtalsäure (IV), auch in siedendem Wasser unlöslich, löslich in Kaliumbicarbonat, fällt mit Säure als voluminöser Niederschlag wieder aus; unschmelzbar, aber sublimierbar. Der Terephtalsäure-dimethylester aus dem Silbersalz mit Methyljodid bildet lange flache Prismen aus Methylalkohol, Smp. 140°⁴⁾.

¹⁾ I. Abhandlung siehe *Helv.* **8**, 74 (1925); daselbst ausführliche Literaturangaben.

²⁾ *Ch. N.* **92**, 66 (1905).

³⁾ Das von *Poulenc Frères* in Paris bezogene Präparat wurde zuerst fraktioniert destilliert und der zwischen 170 und 180° siedende Anteil 3 Tage mit gesättigter alkalischer Kaliumpermanganatlösung geschüttelt. Hierauf wurde der Kohlenwasserstoff fünfmal je 15 Min. lang mit konz. Schwefelsäure behandelt und nach dem Auswaschen und Trocknen (mit festem Kaliumhydroxyd) so lange mit stets erneutem blanken Natriummetall gekocht, bis jenes völlig blank blieb. Das Cymol siedet nun restlos bei 176°. *A. S. Wheeler*, *Am. Soc.* **42**, 1842 (1920); *Ch. Z.* **46**, 807 (1922).

⁴⁾ *A. v. Baeyer*, *A.* **245**, 140 (1888).

2. Cuminaldehyd-phenylhydrazon, weisse Nadelchen aus heissem Alkohol, röten sich rasch an Luft und Licht. Smp. 129—130¹⁾.

0,1425 gr Subst. gaben 14,6 cm³ N₂ (12^o, 747 mm)

0,1539 gr Subst. gaben 15,6 cm³ N₂ (11^o, 747 mm)

C₁₆H₁₆N₂ Ber. N 11,76%

Gef. „ 11,89; 11,82%

3. Cuminsäure (II), aus heissem Wasser mehrmals umkrystallisiert, rein weisse Nadeln, Smp. 115,5²⁾.

0,1909 gr Subst. gaben 0,5124 gr CO₂ und 0,1271 gr H₂O

C₁₀H₁₂O₂ Ber. C 73,14 H 7,37%

Gef. „ 73,23 „ 7,45%

4. p-Acetyl-benzoësäure (III) wurde gereinigt durch Umkrystallisieren des Natriumsalzes³⁾ aus 2-n. Natriumcarbonatlösung und bildete, aus Wasser umkrystallisiert, lange schneeweisse Nadeln vom Smp. 205⁴⁾.

0,1845 gr Subst. gaben 0,4447 gr CO₂ und 0,0859 gr H₂O

C₉H₈O₃ Ber. C 65,83 H 4,92%

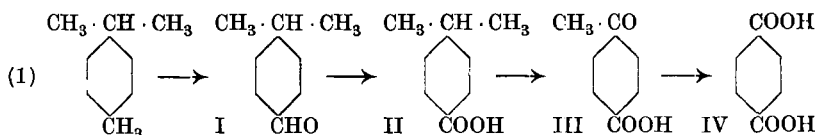
Gef. „ 65,76 „ 5,21%

Mit Benzaldehyd gab eine Lösung der Säure in 0,5-n. Natronlauge einen gelben Niederschlag des Natriumsalzes⁵⁾ der von *Rupe* und *Steinbach*⁶⁾ beschriebenen Benzylidenverbindung C₆H₅·CH:CH·CO·C₆H₄·COOH; die freie Benzyliden-p-acetyl-benzoësäure bildet aus Alkohol gelbe Nadelchen vom Smp. 232^o.

Die Ausbeuten gestalten sich unter den günstigsten Versuchsbedingungen folgendermassen: Von den 26,8 gr Cymol wurden zurückgewonnen 16,5, verbraucht somit 10,3 gr; es entstanden

| | | |
|--------------------------------|---------|--------------|
| Cuminaldehyd | 0,9 gr | 7,8% |
| Cuminsäure | wenig | |
| p-Acetyl-benzoësäure | 1,55 gr | 12,3% |
| Terephthalsäure | 1,50 gr | 11,8% |
| | | <u>31,9%</u> |

Folgendes Schema veranschaulicht den Verlauf der Oxydation:



Es ist dabei bemerkenswert, dass nur die Seitenketten angegriffen wurden, nicht aber der Kern (oder wenigstens nicht unter Bildung typischer Produkte), offenbar weil die meist gefährdeten Parastellen besetzt sind. Die Methylgruppe unterliegt zuerst der Oxydation, und erst wenn sie völlig mit Sauerstoff gesättigt ist, wird die Isopropylgruppe

1) *O. Rudolph*, A. **248**, 101 (1888), Smp. 127—129^o.

2) *O. Jacobsen*, B. **12**, 1516 (1879), Smp. 116,5^o; *G. Ciamician* und *P. Silber*, B. **45**, 42 (1912), Smp. 119^o.

3) Dasselbe krystallisiert sehr schön in flachen Prismen.

4) *H. Ingle*, B. **27**, 2527 (1894), Smp. 205^o; *H. Rupe* und *A. Steinbach*, B. **43**, 3466 (1910), Smp. 205^o.

5) Löst man dieses Natriumsalz in siedendem 95-proz. Alkohol, so erstarrt die Lösung beim Erkalten zu einer steifen farblosen Gallerte.

6) loc. cit.

angepackt. Von den chemischen Oxydationsmitteln¹⁾ verhalten sich ähnlich nur Braunstein, der (mit Schwefelsäure) Cuminaldehyd bildet, und Permanganat in alkalischer Lösung, das p-Oxy-isopropyl-benzoë-säure (die der von uns erhaltenen p-Acetyl-benzoësiure nahe steht²⁾) erzeugt; aber Chromylchlorid gibt p-Methyl-hydratropa-aldehyd und Methyl-p-tolylketon, rote Salpetersäure Methyl-p-tolylketon oder Di-p-toluyfuroxan, siedende verdünnte Salpetersäure p-Toluylsäure und Terephtalsäure, und Stickstoffperoxyd p-Toluylsäure, also immer unter primärem Angriff der Isopropylgruppe. — Die biochemische Oxydation hinwiederum verläuft analog der elektrochemischen und ergibt Cumin-säure.

2. Elektrochemische Oxydation von Cymol in einer Mischung von Aceton und Schwefelsäure.

54 gr Cymol, 225 cm³ Aceton und 225 cm³ n. Schwefelsäure wurden im voroxydierten Bleitopf mit 0,00833 Amp./cm² und mit 4 Farad/Mol oxydiert, während eine rotierende Zinnkathode kräftig rührte, und die Temperatur durch ein Aussengefäß mit fließendem Wasser niedrig gehalten wurde.

Zur Aufarbeitung wurden die Cymolschicht und die wässrige Schicht zuerst getrennt, von Aceton befreit und dann wieder vereinigt und mit Wasserdampf destilliert. Das Destillat enthält ausser dem unange-griffenen Cymol Cuminalkohol, Cuminaldehyd, Cuminsäure, etwas p-Propenyl-benzoë-säure und Phenole. Im Rückstand finden sich unlösliche harzartige Produkte; ein Teil davon ist im Va-kuum destillierbar und besteht vielleicht aus Dicuminyläther. Die vom Harz abgegossene wässrige Lösung enthielt p-Propenyl-benzoë-säure und etwas Cuminsäure.

Identifizierung und Analysen (durchgeführt mit einem Sammelversuch aus 9 Einzel-versuchen nach obigem Ansatz):

1. Cuminalkohol (V). Die wässrige Lösung des mit Wasserdampf flüchtigen Teils wird mit Äther extrahiert, die festwerdenden Anteile (Säuren) werden abgesaugt; das Öl wird noch mit Bisulfit (Aldehyd) und dann mit Natronlauge (Phenole) behandelt und endlich im Vakuum destilliert. Sdp. 121—125° unter 10 mm. Der Siedepunkt des Cuminalkohols wird zu 248,4°—248,9°³⁾ unter 760 mm Druck angegeben, was ungefähr obigem Wert bei 10 mm entspricht.

0,1888 gr Subst. gaben 0,5519 gr CO₂ und 0,1559 gr H₂O

| | | |
|-----------------------------------|--------------|---------|
| C ₁₀ H ₁₄ O | Ber. C 79,95 | H 9,39% |
| | Gef. „ 79,75 | „ 9,24% |

Beim Kochen mit verdünnter Salpetersäure (1 Vol. HNO₃ + 4 Vol. H₂O) ent-stand reine Cuminsäure, Smp. 116°, neben etwas Terephtalsäure.

2. Cuminaldehyd (I) wurde aus den höher siedenden Anteilen des zurückgewon-nenen Cymols (Sdp. 70—120° unter 10 mm) und aus dem Ätherextrakt des mit Wasser-

¹⁾ Vgl. *Beilstein*, 4. Aufl., Bd. 5, 422.

²⁾ p-Acetyl-benzoë-säure stellte *R. Meyer*, *A.* 219, 260 (1883) aus p-Oxy-isopropyl-benzoë-säure mit Chromtrioxyd dar.

³⁾ *W. H. Perkin*, *Soc.* 69, 1198 (1896).

dampf erhaltenen Destillates als Natriumbisulfitverbindung isoliert und als Phenylhydrazon gefällt. Smp. 130°.

4,12 mgr Subst. gaben 0,431 cm³ N₂ (19,5°, 739 mm)

C₁₆H₁₆N₂ Ber. N 11,76%
Gef. „ 11,88%

3. Cuminsäure (II) wurde teilweise dem zurückgewonnenen Cymol mit Kaliumbicarbonatlösung entzogen, teilweise schied sie sich aus dem mit Wasserdampf flüchtigen Anteil krystallisiert aus oder wurde mit Äther extrahiert; ein Rest fand sich noch im Rückstand von der Destillation mit Wasserdampf. Die gesammelten Rohprodukte wurden zweimal aus Eisessig umkrystallisiert. Smp. 118°.

0,2094 gr Subst. gaben 0,5618 gr CO₂ und 0,1354 gr H₂O

C₁₀H₁₂O₂ Ber. C 73,14 H 7,37%
Gef. „ 73,19 „ 7,24%

4. p-Propenyl-benzoësäure (VI) war zum kleineren Teil mit Wasserdampf verflüchtigt worden, die Hauptmenge steckte in der rückständigen Lösung. Sie wurde zur Reinigung aus 90-proz. Alkohol oder aus Essigester umkrystallisiert und bildete dann weisse Krystallblättchen vom Smp. 162°.

0,1726 gr Subst. gaben 0,4687 gr CO₂ und 0,0960 gr H₂O

C₁₀H₁₀O₂ Ber. C 74,05 H 6,22%
Gef. „ 74,08 „ 6,23%

Die Säure ist von *R. Meyer* und *Joh. Rosicki*¹⁾ durch Entwässerung von p-Oxyisopropyl-benzoësäure beim Kochen mit starken Säuren dargestellt worden; Smp. 160—161°. Der Name ist unrichtig, er sollte p-Isopropenyl-benzoësäure lauten²⁾. Die Säure entfärbt Bromwasser und alkalische Permanganatlösung augenblicklich.

Das Bariumsalz krystallisiert schön und ist schwerlöslich. Wegen der Schwierigkeit, die lufttrockene Substanz auf konstantes Gewicht zu bringen, wurde es bei 110° entwässert.

0,4457 gr Subst. gaben 0,2256 gr BaSO₄

(C₁₀H₉O₂)₂Ba Ber. Ba 29,89%
Gef. „ 29,79%

5. Phenole wurden in kleiner Menge im mit Wasserdampf verflüchtigten Anteil gefunden, vgl. oben beim Cuminalkohol. Die intensive Grünfärbung mit alkoholischem Ferrichlorid deutet auf Carvacrol (VIII).

6. Dicuminyläther? (VII) steckt vielleicht in den harzartigen Anteilen des mit Wasserdampf erhaltenen Destillates und wird durch Destillation unter vermindertem Druck gewonnen, wobei freilich fast $\frac{3}{4}$ der Harze unter Verkohlung zersetzt werden. Die wiederholt destillierte und von den Säuren befreite Mittelfraktion siedete unter 10 mm Druck zwischen 210 und 230°.

0,1586 gr Subst. gaben 0,4906 gr CO₂ und 0,1228 gr H₂O

0,561 gr Subst., 12,2 gr Benzol, Siedepunktserhöhung 0,38°

C₂₀H₂₆O Ber. C 85,05 H 9,28% Mol.-Gew. 282
Gef. „ 84,39 „ 8,67% „ 311

Der Dicuminyläther entsteht leicht aus Cuminalkohol durch die wasserabspaltende Wirkung von Mineralsäuren³⁾. Die Elementaranalyse stimmt leidlich, weniger der Siedepunkt, für welchen *Oddo*⁴⁾ unter 0,5 mm Druck 254° angibt.

¹⁾ A. 219, 270 (1883).

²⁾ *Richter's Lexikon*, Bd. I, 813: β-Phenyl-propen-4-carbonsäure. Den Namen Isopropenyl-benzoësäure hat *R. Meyer* für eine polymere Säure vergeben.

³⁾ *M. Fileti*, G. 14, 498 (1884).

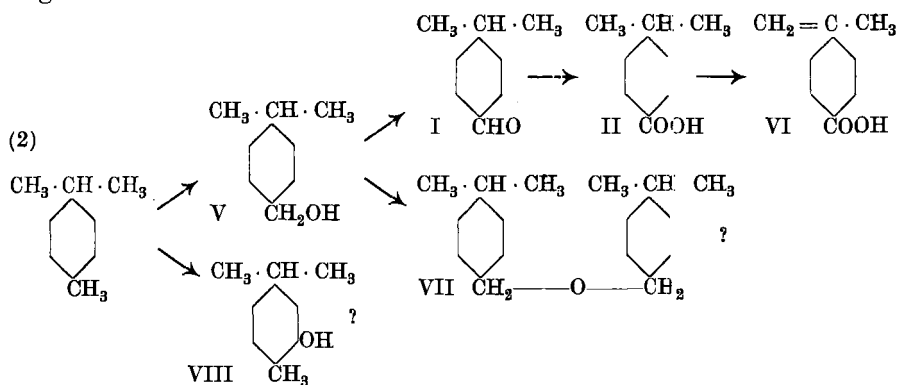
⁴⁾ G. 31, I, 285 (1900).

Ausbeuten: Aus 170 gr verbrauchtem Cymol wurden erhalten:

| | | |
|----------------------------------|---------|-------|
| Cuminalkohol | 4 gr | 2,1% |
| Cuminaldehyd | 16 gr | 8,5% |
| Cuminsäure | 17,5 gr | 8,4% |
| p-Propenyl-benzoësäure | 8 gr | 3,9% |
| Dicuminyläther (?) | 8 gr | 4,5% |
| | | 27,4% |

Nicht berücksichtigt sind hiebei die harzartigen Stoffe, von denen 79 gr roh gewogen entstanden; daraus wurde etwas Propenylbenzoësäure und der Dicuminyläther isoliert, der Rest verkohlte.

Der Verlauf der Oxydation in Aceton-Schwefelsäure führt zu folgendem Schema:



Die Gegenwart von Aceton sowohl als die Mitwirkung der Kathode haben die Oxydationswirkung gegenüber Schema (1) gemildert; denn an Stelle von Acetyl-benzoësäure und Terephtalsäure finden wir Propenylbenzoësäure. Zwischen Cuminsäure und Propenyl-benzoësäure fehlt das Verbindungsglied, die Oxy-isopropyl-benzoësäure, die sich wegen der höhern Säurekonzentration an der Anode rasch anhydriert. Ob der Cuminalkohol wirklich an der Anode entstanden und somit als Beleg milder Oxydation zu betrachten ist, oder ob er sich sekundär aus Cuminaldehyd an der Kathode¹⁾ gebildet hat, muss dahingestellt bleiben. Das Auftreten kleiner Mengen eines Phenols beweist, dass die Kernhydroxylierung trotz des negativen Befunds bei Anwendung von Schwefelsäure ohne Aceton doch möglich ist. Den Dialkohol $\text{C}_{10}\text{H}_{12}(\text{OH})_2$ von *H. D. Law* und *F. M. Perkin* haben wir nicht gefunden.

Für die Ausführung dieser Untersuchung hat uns die Kommission zum Aluminium-Fonds Neuhausen Mittel zur Verfügung gestellt, wofür wir den gebührenden Dank auch hier aussprechen möchten.

¹⁾ *H. D. Law*, *Soc.* **91**, 760 (1907) erhielt in saurer Lösung aus Aldehyden an der Kathode in der Kälte primäre Alkohole, bei erhöhter Temp. Hydrobenzoinverbindungen.

Chemische und elektrochemische Oxydation des as. m-Xylidins und seines Mono- und Di-Methylderivats

von Fr. Fichter und Paul Müller¹⁾.

(6. IV. 25.)

*Fr. Goppelsroeder*²⁾ hat als einer der Ersten elektrochemische Oxydationsversuche an organischen Stoffen durchgeführt, und zwar wählte er vor allem Anilin und seine Homologen als Ausgangsmaterialien in der Absicht, mit Hilfe der neuen Oxydationsmethode unmittelbar technisch brauchbare Farbstoffe herzustellen, eine Hoffnung, die sich nicht erfüllt hat. Das Problem der elektrochemischen Oxydation aromatischer Basen ist seither in den verschiedensten Versuchsanordnungen wieder angepackt worden³⁾, doch fehlte noch ein systematischer Vergleich der Wirkung rein chemischer und elektrochemischer Oxydation auf die Homologen des Anilins. Wir haben diesen Vergleich durchgeführt am as. m-Xylidin, weil wir durch die gleichzeitigen Untersuchungen von *Fr. Fichter* und *Jacques Meyer*⁴⁾ über die Verhältnisse der elektrochemischen Oxydation des m-Xylols und des as. m-Xylenols genau unterrichtet waren, während die Untersuchungen von *Fr. Fichter* und *Emil Rothenberger*⁵⁾ über Dimethylanilin als Grundlage für die Oxydationsversuche mit Dimethylxylidin dienen konnten.

1. Reinigung und Prüfung des as. m-Xylidins.

Die Base⁶⁾ wurde acetyliert und das Acet-xylidid aus verdünnter Essigsäure umkristallisiert, bis es den richtigen Smp. 129° aufwies. Zur Verseifung wurde das Acet-xylidid mit 30-proz. Schwefelsäure gekocht und die Base aus der alkalisch gemachten Lösung durch Wasser-

¹⁾ Bezüglich aller experimentellen Einzelheiten verweisen wir auf die handschriftliche Diss. des Hrn. *Paul Müller*, Basel 1925, einzusehen in der Anstalt für Anorganische Chemie.

²⁾ Vgl. Nekrolog und Literaturverzeichnis Verh. Basler Naturf. Ges. **31**, 133 (1920); siehe auch *Coquillon*, C. r. **81**, 408 (1875).

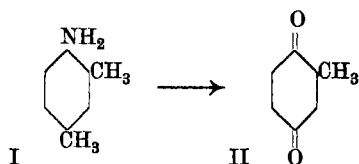
³⁾ *K. Elbs*, Ch. Z. **17**, 210 (1893), Oxydation von Anilin in schwefelsaurer Lösung zu Chinon; *C. F. Boehringer & Söhne*, D. R. P. 117 129 (1901), Anwendung von Mangansalzen als Sauerstoffüberträger; Farbwerke vorm. *Meister, Lucius & Brüning* in Höchst a. M., D. R. P. 172 654 (1903), Vanadinsäure als Sauerstoffüberträger; *Vidal*, Engl. Pat. 573 (1903), Oxydation von Anilin in konz. Schwefelsäure zu p-Aminophenol; *A. Voigt*, Z. angew. Ch. **1894**, 107; *E. Szarvasy*, Z. El. Ch. **6**, 403 (1903); *R. Christeller*, Diss. Basel 1900, und *S. Klein*, Diss. München 1902, Oxydation von Anilin in alkalischer Lösung.

⁴⁾ Helv. **8**, 74 (1925).

⁵⁾ Helv. **5**, 166 (1922).

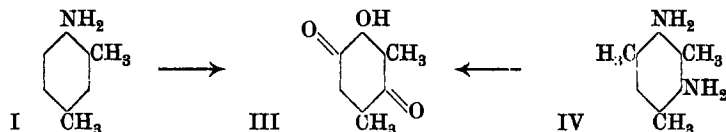
⁶⁾ as. m-Xylidin wurde uns von der Chem. Fabrik vorm. *Sandoz* in Basel in ausgezeichnet reiner Qualität zur Verfügung gestellt, wofür wir auch hier herzlichst danken möchten.

dampf übergetrieben. Das erhaltene *as.m.*-Xylidin (I) gibt, nach *E. Noeltling* und *Th. Baumann*¹⁾ mit Chromsäure oxydiert, Toluchinon (II) vom Smp. 68° in schlechter Ausbeute; *p*-Xylochinon soll dabei nicht entstehen, seine Bildung würde auf einen Gehalt an *p*-Xylidin schliessen lassen. Diese Probe bietet ein vorzügliches Mittel zur Prüfung auf die Reinheit des *as.m.*-Xylidins; wir haben unser Material immer wieder nach dieser Methode kontrolliert.



2. Oxydation des *as. m.*-Xylidins mit Ferrichlorid.

Löst man 5 gr *as.m.*-Xylidin in 100 cm³ 2-n. Schwefelsäure, vermischt mit 10 gr Ferrichlorid, und leitet Wasserdampf ein, so geht mit dem Dampf *Oxy-xylochinon* III über.



Das *Oxy-xylochinon* wird dem Destillat mit Äther entzogen; das Rohprodukt wiegt nach dem Trocknen auf Ton 0,2 gr. Es wird durch Umkrystallisieren aus Petroläther oder durch sehr vorsichtige Sublimation gereinigt, und schmilzt bei 102—103°. Nach dem Abdestillieren des *Oxy-xylochinons* kann man durch Alkalisieren und erneute Destillation mit Wasserdampf 3,7 gr unverändertes *as. m.*-Xylidin zurückgewinnen; die Ausbeute an *Oxy-xylochinon* (0,2 gr Rohprodukt aus 1,3 gr Xylidin) beträgt 12% der Theorie.

Das *Oxy-xylochinon* wurde leicht und sicher erkannt durch die von seinen Entdeckern *R. Fittig* und *W. Siepermann*²⁾ beschriebene sog. „Brunnenwasserreaktion“, d. h. den schroffen Farbenumschlag aus Gelb in Violett schon durch die niedrige Hydroxylionenkonzentration des Calciumbicarbonat-haltigen Brunnenwassers. *Fittig* und *Siepermann* haben das *Oxy-xylochinon* aus Diamino-mesitylen (IV) durch Oxydation mit Ferrichlorid oder Kaliumdichromat gewonnen. Ein nach dieser Methode dargestelltes Präparat erwies sich durch den Mischschmelzpunkt mit dem unsrigen als völlig identisch; ebenso stimmte der Schmelzpunkt des Hydrats aus unserem Präparate (85°) mit dem von *Fittig* angegebenen (88—89°) überein.

Da *Oxy-xylochinon* durch die neue Darstellungsmethode aus dem leicht erhältlichen *as.m.*-Xylidin nun bequem zugänglich geworden ist, prüften wir es auf seine Eignung als Indikator, wofür es *Fittig* und

¹⁾ B. 18, 1151 (1885).

²⁾ A. 180, 27 (1876).

Siepermann warm empfohlen. Mit Hilfe von Pufferlösungen nach *W. M. Clark*¹⁾ bestimmten wir den Farbenumschlag des Oxy-xylochinons zwischen $p_H = 4,8$ (gelb) und $p_H = 6,0$ (violett); es besitzt also ein ähnliches Anwendungsgebiet wie Methylrot ($p_H = 4,2$ bis $p_H = 6,3$) oder Methyl-orange ($p_H = 3,1$ bis $p_H = 4,4$), vor welchen es aber den Vorzug einer viel weitergehenden, auffälligeren Farbänderung aufweist. In der Tat zeigten Versuche im Unterrichtslaboratorium, dass Oxy-xylochinon von Ungeübten mit Vorteil an Stelle von Methyl-orange verwendet werden kann; man benützt am besten eine Lösung von 0,02 gr Oxy-xylochinon in 100 cm³ 50-proz. Alkohol, die haltbarer ist als eine wässrige Lösung.

3. Oxydation des *as.m-Xylidins* mit Sulfomonopersäure.

Wir prüften nun die Wirkung der kräftigsten chemischen Oxydationsmittel, um Parallelen zur elektrochemischen Oxydation zu finden, wie Kaliumpermanganat und Schwefelsäure, Bleidioxyd und Schwefelsäure, und Sulfomonopersäure: die Versuche verliefen in allen drei Fällen in derselben Richtung, indem bei Aufarbeitung in der Wärme *p-Xylochinon* entstand, was weiter unten erklärt werden wird. Die Ausbeute ist aber weitaus am besten mit Sulfomonopersäure; wir beschränken uns deshalb auf die Beschreibung dieser Versuche.

5 gr *as. m-Xylidin* werden in 100 cm³ 2-n. Schwefelsäure gelöst; dann wird Sulfomonopersäure zugegeben, die ihrerseits aus 10 gr Kaliumpersulfat und 11 gr konz. Schwefelsäure durch Mischen in der Reibschale und Verdünnen mit Eis auf 100 cm³ hergestellt war. Die Menge der Sulfomonopersäure beträgt unter der Voraussetzung quantitativen Verlaufs der Reaktion zwischen Persulfat und Schwefelsäure 4,22 gr; 1 Mol Sulfomonopersäure auf 1 Mol *Xylidin* würde 4,71 gr H₂SO₅ auf 5 gr C₈H₁₁N verlangen. Je nach der Methode der Aufarbeitung ergibt das Oxydationsgemisch verschiedene Produkte.

Bei sofortiger Destillation mit Wasserdampf erhält man *p-Xylochinon* vom Smp. 123,5°; in den letzten Destillaten lässt sich Oxy-xylochinon durch die „Brunnenwasserreaktion“ nachweisen.

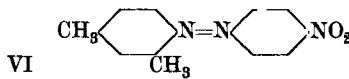
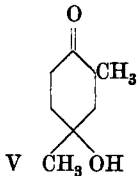
Lässt man zuerst 24 Stunden stehen und destilliert erst dann mit Wasserdampf, so erhält man zu allererst einige nach Nitroxylol riechende Öltropfen, dann folgt wieder *p-Xylochinon* und etwas Oxy-xylochinon.

Es muss angesichts der Bildung von *p-Xylochinon* ausdrücklich betont werden, dass das angewandte *as.m-Xylidin* zuverlässig gereinigt und sicher frei von *p-Xylidin* war. In der Tat klärte sich auch die Bildung des *p-Xylochinons* aus *as.m-Xylidin* in ganz einfacher Weise auf.

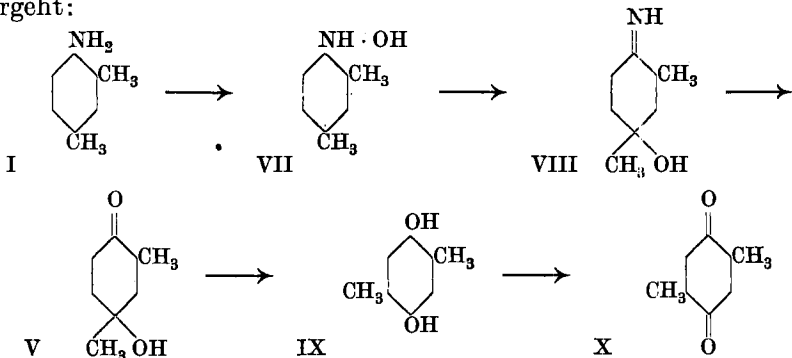
Lässt man nämlich das Reaktionsgemisch von *as.m-Xylidin* und Sulfomonopersäure 10 Tage lang im verschlossenen Gefäß bei (nicht zu niedriger) Zimmertemperatur stehen, schüttelt dann einmal mit

¹⁾ The determination of hydrogen ions, *Williams & Wilkins Co.*, Baltimore 1923.

Äther zur Entfernung von Chinonen und von Nitroxylol, und extrahiert hierauf zehnmal mit viel Äther, so erhält man nach dem Trocknen mit Calciumchlorid und Abdestillieren des Äthers einen Rückstand, der nach mehrtägigem Stehen krystallisiert (ca. 0,5 gr). Nach dem Umkrystallisieren aus Wasser schmolzen die Krystalle bei 53°; sie wurden als das von *E. Bamberger* und *F. Brady*¹⁾ entdeckte 2,4-Dimethyl-chinol (V) resp. Dimethyl-chinol-hydrat erkannt durch ihren Smp., durch die Reduktion zu Xylenol mit Zinkstaub und Ammoniumchloridlösung, und durch die Bildung des Kondensationsproduktes mit p-Nitrophenylhydrazin, dunkel orange gefärbte Nadeln vom Smp. 126—127°, das nach *E. Bamberger's* neueren Anschauungen²⁾ die Konstitution eines Nitrobenzol-azo-xylo (VI) aufweist.



Das Auffinden von 2,4-Dimethyl-chinol als Oxydationsprodukt in kalter saurer Lösung erklärt nun die beim Aufarbeiten in der Wärme beobachtete Bildung von p-Xylochinon vollkommen; denn Chinole lagern sich beim Kochen mit verdünnter Säure unter Verschiebung eines Alkyls in Hydrochinone um. Der Verlauf der Oxydation von *as. m*-Xylidin mit Sulfomonopersäure ist demnach folgendermassen aufzufassen: Zuerst entsteht durch Angriff der Aminogruppe *m*,*p*-Xylylhydroxylamin (VII), das nach *Bamberger* und *Brady* in Gegenwart verdünnter Schwefelsäure rasch in Imino-dimethyl-chinol (VIII) umgelagert und durch längeres Stehenlassen mit Schwefelsäure zum 2,4-Dimethyl-chinol (V) verseift wird; aus letzterem aber entsteht in der Wärme p-Xylohydrochinon (IX), das durch Oxydation (mit Hilfe unverbrauchter Sulfomonopersäure) in p-Xylochinon (X) übergeht:



¹⁾ B. 33, 3642 (1900).

²⁾ B. 35, 1424 (1902); der experimentelle Beweis für die Konstitution des hier vorliegenden Kondensationsproduktes ist noch nicht erbracht.

Die Reaktion ist vergleichbar der Oxydation von m-Xylenol zu 2,4-Dimethyl-chinol, die *E. Bamberger*¹⁾ mit neutralisierter Sulfomono-persäure durchgeführt hat; ein analoger Übergang vom m-Xylol zum p-Xylochinon wurde kürzlich von *Fr. Fichter* und *Jacques Meyer*²⁾ elektrochemisch verwirklicht.

Auf folgendem Wege gelang es auch, die einzelnen Stufen obiger Oxydationsreihe (mit Ausnahme von m-Xylol-hydroxylamin, das weder als solches noch in Form eines direkten Abkömmlings zu fassen war) analytisch nachzuweisen. Nach beendeter Oxydation wurde die Lösung auf 500 cm³ gebracht und in zwei Hälften geteilt. Die eine wurde neutralisiert und daraus das unveränderte Xylidin abdestilliert, das durch Titration mit 0,1-n. Natriumnitritlösung bestimmt wurde. Die andere Hälfte wurde mit 20 gr Zinkstaub reduziert, darauf alkalisiert und Xylidin und Ammoniak abdestilliert; im Destillat wurde die Summe der Basen alkalimetrisch unter Verwendung von Kongorot als Indikator, und das Xylidin allein wieder mit Nitrit bestimmt. Das Mehr an Xylidin gegenüber dem unveränderten, in der ersten Hälfte bestimmten entspricht dem vorhandenen Imino-chinol, das Ammoniak entspricht dem durch Verseifung des Imino-chinols entstandenen Chinol. Von 5 gr as.m-Xylidin waren unverändert 0,72 gr, verbraucht somit 4,28 gr; nach der Reduktion mit Zinkstaub wurden gefunden 2,66 gr Xylidin (aufs ganze berechnet), oder, vermindert um die 0,72 gr, 1,94 gr Xylidin entsprechend 2,196 gr Imino-dimethyl-chinol oder 45,3% Ausbeute aus den verbrauchten 4,28 gr Xylidin. Endlich wurde soviel Ammoniak gefunden, als 2,64 cm³ n. Salzsäure entspricht, woraus sich 0,36 gr Chinol berechnen, das entweder als solches oder in Form seiner Umwandlungsprodukte p-Xylohydrochinon oder p-Xylochinon vorhanden war; die Ausbeute an Chinol entspricht 6,53%.

4. Oxydation mit dem Peroxyd aus Chromosalzen.

*Jean Piccard*³⁾ hat gezeigt, dass sich aus Chromosalzen mit überschüssigem Sauerstoff intermediär ein Primäroxyd bildet, das energisch oxydierend wirkt. Dieses Primäroxyd ist ebenfalls imstande, as.m-Xylidin zum 2,4-Dimethyl-chinol zu oxydieren. Man löst 1 gr as.m-Xylidin in 200 cm³ 2-n. Schwefelsäure, leitet einen kräftigen Sauerstoffstrom ein und gibt 0,1-n. Chromo-acetatlösung in Portionen von 30 cm³ zu, wobei sich eine rotviolette Färbung einstellt. Beim Extrahieren mit Äther erhält man einen öligen, nach p-Xylochinon riechenden Rückstand, der deutlich die Chinolreaktion gab.

5. Elektrochemische Oxydation des as.m-Xylidins an Bleidioxydanoden in saurer Lösung.

7,5 gr as.m-Xylidin werden in 400 cm³ 2-n. Schwefelsäure gelöst und in einem voroxydierten Bleitopf mit 0,0023 Amp./cm² anodischer Stromdichte elektro-oxydiert, während eine rotierende Bleikathode, in einem Diaphragma mit 2-n. Schwefelsäure steckend, das Durchrühren besorgt. Die Temperatur wurde durch äussere Kühlung auf 12—15° gehalten. Der Elektrolyt färbt sich erst violett, wird nach dem Durchsenden von 2 Farad/Mol tiefbraun und nach 4 Farad/Mol, entsprechend dem Doppelten der für Imino-2,4-dimethyl-chinol berechneten Strommenge, wieder fast farblos (schwach bräunlich). Das Xylidin ist dann verschwunden; dafür enthält die Lösung Imino-2,4-dimethyl-chinol, das man je nach der Aufarbeitungsmethode in verschiedene Stoffe umwandeln kann.

¹⁾ B. 36, 2028, 2032 (1903). ²⁾ Helv. 8, 74 (1925). ³⁾ B. 46, 2477 (1913).

a) Man erhält 2,4-Dimethyl-chinol, wenn man den Elektrolyten 10—12 Tage bei hoher Zimmertemperatur (22—25°) stehen lässt; man filtriert etwas Harz und p-Xylochinon ab, extrahiert einmal mit Äther zur Entfernung von gelöstem p-Xylochinon, und zieht dann zehnbis zwanzigmal mit viel Äther aus. Diese Extrakte liefern nach dem Trocknen und Abdestillieren ca. 1 gr krystallisiertes 2,4-Dimethyl-chinol; daneben ist öliges *as. m*-Xylenol nachweisbar (durch Bildung von Tribrom-*m*-xylenol, Smp. 179—180°).

Die gute Ausbeute an 2,4-Dimethyl-chinol erlaubte bequem die Reinigung durch Umkrystallisieren und die Ausführung von Elementaranalysen. Das aus Wasser erhaltene 2,4-Dimethyl-chinol-hydrat besteht aus wohl ausgebildeten farblosen Krystallen vom Smp. 53—54°.

0,2083 gr Subst. gaben 0,4688 gr CO₂ und 0,1439 gr H₂O
 C₈H₁₂O₃ Ber. C 61,50 H 7,75%
 Gef. „ 61,38 „ 7,73%

Aus konzentrierten wässrigen Lösungen erhält man unter Umständen wasserfreies 2,4-Dimethyl-chinol vom Smp. 73—73,5°.

0,1659 gr Subst. gaben 0,4253 gr CO₂ und 0,1117 gr H₂O
 C₈H₁₀O₂ Ber. C 69,53 H 7,30%
 Gef. „ 69,91 „ 7,53%

Das 2,4-Dimethyl-chinol wurde auch durch sein Kondensationsprodukt mit p-Nitrophenylhydrazin charakterisiert.

b) Man erhält aus dem Elektrolyten p-Xylohydrochinon, wenn man 15—30 Minuten lang Wasserdampf einleitet zur Verseifung des Imino-2,4-dimethyl-chinols und zur Umlagerung des 2,4-Dimethyl-chinols; aus der erkalteten Lösung extrahiert Äther das p-Xylohydrochinon vom Smp. 210°¹⁾.

c) Verfährt man zunächst wie unter b), setzt aber dann Ferrichlorid zu und destilliert mit Wasserdampf, so erhält man p-Xylochinon, das nach dem Sublimieren den Smp. 123—124° aufwies. Mit einem Überschuss von Brom entsteht das goldgelbe Dibrom-p-xylochinon vom Smp. 184°²⁾.

d) Durch Analysen analog den in Abschnitt 3 geschilderten gelang es, den Nachweis von Imino-2,4-dimethyl-chinol im Elektrolyten zu führen und die einzelnen Bestandteile zu bestimmen. Folgende Zusammenstellung orientiert über die Resultate:

| Strommenge . . . | 2 Farad/Mol. | 4 Farad/Mol., I. Vers. | 4 Farad/Mol., II. Vers. |
|-----------------------------------|-----------------|---------------------------|----------------------------|
| Xylidin angewandt | 7,5 gr | 7,5 gr | 7,5 gr |
| Xylidin verbraucht | 6,92 gr | 7,5 gr | 7,5 gr |
| Iminochinol . . . | 3,60 gr (52,0%) | 3,54 (47,2%) | 3,72 (49,6%) |
| Chinol (aus NH ₃ ber.) | 1,53 gr (19,5%) | 2,52 (29,9%) | 2,8 (33,2%) |

¹⁾ R. Nietzki, A. 215, 169 (1882), Smp. 212°.

²⁾ Carstanjen, J. pr. [2] 23, 432 (1881).

Die geschilderte elektrochemische Oxydationsmethode erlaubt in sehr glatter Weise und mit guter Ausbeute die Umwandlung von as.m-Xylidin in 2,4-Dimethyl-chinol, und bildet eine zweite elektrochemische Darstellungsmethode dieses Chinols, das schon *Fr. Fichter* und *Jacques Meyer*¹⁾ aus as.m-Xylenol durch anodische Oxydation erhalten haben. Die Oxydation des as.m-Xylidins erfolgt an der Anode in derselben Richtung wie mit den kräftigsten chemischen Oxydationsmitteln, aber die Ausbeute an Chinol ist bei der elektrochemischen Oxydation am besten.

6. Elektrochemische Oxydation des as.m-Xylidins an Platinanoden in saurer Lösung.

Arbeitet man mit etwa 0,4 Amp./cm² anodischer Stromdichte an Platinanoden, während die in einer Tonzelle steckende rotierende Bleikathode rührt, so tritt vorübergehend eine violette Färbung auf, die sich aber bald in Braun verwandelt, und man erhält unter ganz ähnlichem Verlauf des Versuchs wie an Bleidioxidanoden Imino-2,4-dimethyl-chinol, 2,4-Dimethyl-chinol, und sein Umlagerungs- bzw. Oxydationsprodukt p-Xylochinon, von dem bei direkter Aufarbeitung mit Wasserdampf schon ohne Zusatz von Ferrichlorid mehr erhalten wird als mit Bleidioxidanoden. Die in der oben beschriebenen Weise durchgeführte analytische Bestimmung ergab nach 2 Farad/Mol:

| | |
|--------------------------|-----------------|
| Xylidin angewandt . . . | 7,5 gr |
| Xylidin verbraucht . . . | 3,6 gr |
| Iminochinol | 1,82 gr (50,5%) |
| Chinol | 0,83 gr (20,5%) |

Es ist weniger Xylidin angegriffen worden als an Bleidioxidanoden, dafür aber ist, wie die reichlichere p-Xylochinonbildung beweist, die Oxydation weiter fortgeschritten.

Wenn man bei den Versuchen mit Platinanoden die Stromdichte heruntersetzt auf 0,0056 Amp./cm², d. h. also auf einen Wert, der dem bei Bleidioxidanoden angewandten (0,0023) vergleichbar ist, so tritt die mehrfach erwähnte Violettfärbung viel stärker auf und bleibt auch länger bestehen. Ferner beobachtet man, im Gegensatz zu den Versuchen mit hoher Stromdichte an Platin oder mit niedriger Stromdichte an Bleidioxid, im Wasserdampfdestillat bei sofortiger Aufarbeitung mehr Oxy-xylochinon, das meist im Gemisch mit p-Xylochinon erhalten, aber durch die „Brunnenwasserreaktion“ sicher erkannt wurde.

Wir haben uns sehr viel Mühe gegeben, den violett gefärbten Körper (der Seide und tannierte Baumwolle anfärbt und somit ein wenig vom Traum der Pioniere auf diesem Gebiet erfüllt) zu isolieren; er lässt sich mit Tannin fällen, doch ist weder das fast schwarze Tannat noch die daraus mit verdünntem Ammoniak frei gemachte, dunkel rotbraune Farbbase krystallisch. Vorläufige Elementaranalysen der wahrscheinlich nicht einheitlichen, vielleicht auch teilweise zersetzten Farbstoffbase lassen der Vermutung Raum, dass ein Triphenylmethanabkömmling vorliegt. Um einen solchen zu

¹⁾ Helv. 8, 80 (1925).

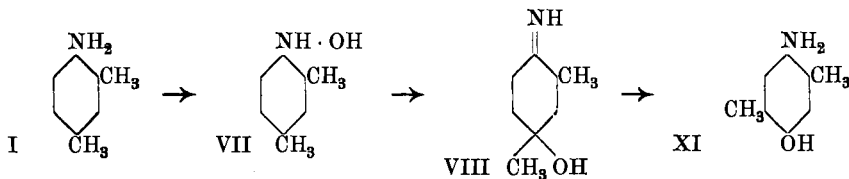
bilden, wäre die Oxydation eines Methyls zur Aldehydgruppe der einfachste Weg. Man kann also die Hypothese aufstellen, an der Platinanode werde nicht bloss die Aminogruppe, sondern auch eine Seitenkette angegriffen. Der so entstehende Aldehyd oder seine farbigen Kondensationsprodukte unterliegen aber weiterer Oxydation — die Färbung verschwindet wieder bei fortgesetzter Elektrolyse. Durch die Gegenwart dieser oxydierbaren Zwischenprodukte wird die Anode soweit depolarisiert, dass auch reichlicher Oxy-xylochinon entsteht, das sich sonst bei der elektrochemischen Oxydation nur vorübergehend und in Spuren zeigt, insofern es dem gänzlichen Abbau leicht anheimfällt.

Von chemischen Oxydationsmitteln zeigt die Bildung des violetten Farbstoffs am deutlichsten Braunstein in kalter verdünnter Schwefelsäure.

Folgende, durch Analyse eines Oxydationsversuchs an Platinanoden mit niederer Stromdichte gewonnenen Analysenresultate erlauben einen Überblick über die Verteilung der Oxydationswirkung:

- 61,3% unverändertes Xylidin
- 8,8% Imino-2,4-dimethyl-chinol
- 0 2,4-Dimethyl-chinol
- 1,3% Oxy-xylochinon und p-Xylochinon
- 28,6% Farbstoff, Harz, Kohlendioxyd

Anhangsweise sei erwähnt, dass die elektrochemische Oxydation einer Lösung von *as. m.*-Xylidin in konz. Schwefelsäure an Platinanoden zum *p.*-Amino-2,5-xyleneol (XI) führt¹⁾, das sich durch die Blaufärbung mit alkalischer α -Naphthollösung und Luft sowie durch die mit Chloranil auftretende rotviolette Färbung²⁾ nachweisen liess.



7. Chemische und elektrochemische Oxydationsversuche mit *as. m.*-Xylidin in neutraler und alkalischer Lösung.

In alkalischer Lösung bzw. Emulsion wird *as. m.*-Xylidin durch chemische Oxydationsmittel (Kaliumferricyanid, Kaliumpermanganat) sowie an Platinanoden zu Azo-*m.*-xyloxydiert; ebenso wirkt die Platinanode in essigsaurer, mit Natriumacetat versetzter Lösung, doch verlaufen diese elektrochemischen Oxydationen nicht glatt, weil das Azo-*m.*-xyloxy seinerseits an der Anode weiter oxydiert wird, was zu harzartigen Stoffen oder Stoffgemischen führt³⁾. *R. Christeller*⁴⁾ hat die Umwandlung von *as. m.*-Xylidin in Azo-*m.*-xyloxy elektrochemisch unter Anwendung von alkoholischer Kalilauge als Lösungsmittel mit besserem Erfolg durchgeführt, denn der wirksame Depolarisator Alkohol schützte das Azo-*m.*-xyloxy vor weiterer Veränderung. Die Wirkung von neutralisierter Sulfomonopersäure, die zur Bildung von Nitroso-*m.*-xyloxy führt, liess sich elektrochemisch nicht nachahmen, weil die neutrale Reaktion an der Anode nicht aufrecht erhalten blieb; sobald aber Alkali zugesetzt wurde, entstand stets nur Azo-*m.*-xyloxy. Die elektrochemischen Oxydationsversuche in alkalischem Medium haben somit keine bemerkenswerten Ergebnisse geliefert, denn gerade die charakteristische heftige Wirkung des anodischen Sauerstoffs schießt unter diesen Umständen weit über das Ziel der Bildung einfacher Oxydationsprodukte hinaus.

¹⁾ Vgl. *E. Bamberger*, B. **33**, 3649 (1900).

²⁾ *H. Goldschmidt* und *H. Schmid*, B. **18**, 570 (1885).

³⁾ Vgl. *Fr. Fichter* und *Wolfgang Jaeck*, Helv. **4**, 1000 (1921).

⁴⁾ Diss. Basel 1900.

8. Oxydation von Dimethyl-as.m-xylidin mit Sulfomonopersäure.

Zur Darstellung von Dimethyl-as.m-xylidin wurden 121 gr as.m-Xylidin in 300 cm³ Äther gelöst, mit 200 gr trockenem gepulvertem Kaliumcarbonat versetzt, und dann unter lebhaftem Rühren 252 gr Dimethylsulfat zugetropft. Zum Schluss erhält man noch 30 Minuten im Sieden, kühlt ab, versetzt mit Wasser, hebt die ätherische Schicht ab, trocknet sie mit entwässertem Natriumsulfat, destilliert den Äther ab, und acetyliert die erhaltene Mischung von Dimethyl-xylidin, Monomethyl-xylidin und Xylidin mit überschüssigem Essigsäure-anhydrid. Bei der Destillation im Vakuum (12—15 mm) geht zuerst Essigsäure-anhydrid über (85°), dann folgt Dimethyl-xylidin. Man unterbricht bei 105°, um keine Acetylverbindungen mit überzutreiben. Das essigsäurehaltige Dimethyl-xylidin wird aus alkalischer Lösung mit Wasserdampf überdestilliert und schliesslich unter Zusatz von etwas Zinkstaub rektifiziert, indem die zwischen 202 und 206° siedende Fraktion¹⁾ als rein betrachtet wurde. Ausbeute 50—60 gr Dimethyl-xylidin.

25 gr Kaliumpersulfat werden mit 16,6 cm³ konz. Schwefelsäure verrieben, mit Eis verdünnt, und mit festem Natriumcarbonat bis zur schwach sauren Reaktion neutralisiert²⁾. Man gibt 10 gr Dimethyl-xylidin zu, schüttelt kräftig, und lässt über Nacht im Eisschrank stehen. Nach der Entfernung von etwas Harz wird mit Natriumcarbonat schwach alkalisch gemacht und das unveränderte Dimethyl-xylidin mit Äther ausgezogen. Hierauf wird wieder schwach angesäuert, und mit kaltgesättigter Pikrinsäurelösung versetzt; es fallen hellgelbe, glänzende, verfilzte Nadelchen des Dimethyl-xylidinoxid-pikrats aus, das nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol den Smp. 134—136° (unter Zersetzung), ganz frisch dargestellt den Smp. 138° aufweist. Ausbeute ca. 10 gr.

0,4178 gr Subst. gaben 54,8 cm³ N₂ (17°, 735 mm)
 C₁₆H₁₈O₈N₄ Ber. N 14,22% Gef. N 14,46%

Um ganz sicher zu gehen, wurde zum Vergleich das Pikrat des as.m-Xylidins dargestellt, durch Mischen molekularer Mengen von as.m-Xylidin und Pikrinsäure und Umkrystallisieren des Salzes aus Alkohol; es bildet grobe gelbe Prismen, dunkler als das Pikrat des Dimethyl-xylidinoxids. Smp. 121—123°. Mit Natronlauge scheidet es sofort Dimethyl-xylidin als Öltröpfchen ab. Bei der Elementaranalyse verpufft das Xylidin-pikrat (im Gegensatz zum Dimethyl-xylidinoxid-pikrat) leicht, man muss deshalb mit viel gepulvertem Kupferoxyd mischen und langsam verbrennen.

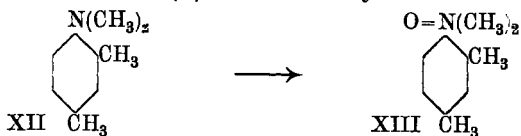
0,3413 gr Subst. gaben 0,6221 gr CO₂ und 0,1432 gr H₂O
 0,3299 gr Subst. gaben 43,8 cm³ N₂ (19°, 752,5 mm)
 C₁₆H₁₈O₇N₄ Ber. C 50,77 H 4,80 N 14,82%
 Gef. „ 49,7 „ 4,69 „ 15,15%

Es hat sich somit ergeben, dass neutralisierte Sulfomonopersäure das Dimethyl-as.m-xylidin XII zum entsprechenden Aminoxyd XIII

¹⁾ H. vom Baur und W. Staedel, B. 16, 32 (1883), Sdp. 203—205°.

²⁾ Vgl. E. Bamberger und L. Rudolf, B. 35, 1082 (1902).

oxydiert, in voller Übereinstimmung mit den Entdeckungen von *E. Bamberger* und *Leo Rudolf*¹⁾ am Dimethyl-anilin

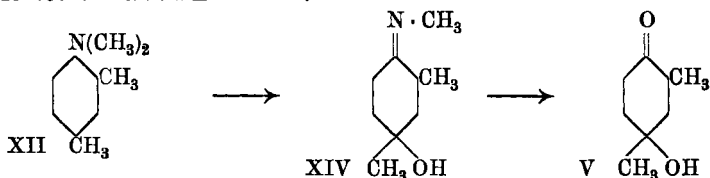


9. Elektrochemische Oxydation von Dimethyl-as.m-xylydin an Bleidioxyd- und Platin-anoden.

9,3 gr Dimethyl-xylydin werden in 100 cm³ 2-n. Schwefelsäure gelöst, auf 400 cm³ verdünnt, und in einem voroxydierten Bleitopf mit 0,0047 Amp./cm² anodischer Stromdichte und mit 4 Farad/Mol oxydiert, während eine Bleikathode mit Tonzelle rotiert und rührt, und die Temperatur durch äussere Kühlung auf 12—15° erhalten wird. Der Elektrolyt wird zehn- bis zwanzigmal mit Äther extrahiert, die ätherische Lösung getrocknet und vom Äther befreit. Es hinterbleiben 5,4 gr eines dicken Öls, das bald erstarrt, und auf Ton gestrichen, 3 gr Krystalle zurücklässt: es handelt sich wieder um 2,4-Dimethylchinol, von dem unter Berücksichtigung von 0,9 gr zurückgewonnenem Dimethyl-xylydin also 36% Stoffausbeute direkt fest erhalten wurden.

An Platinanoden verläuft mit 0,0056 Amp./cm² Stromdichte der Versuch ähnlich; mit höherer Stromdichte ist die Ausbeute geringer, weil viel durch Abbau verloren geht.

Vergleicht man die Oxydation des Dimethyl-as.m-xylydins durch Sulfomonopersäure mit der elektrochemischen Oxydation, so fällt die intensive Wirkung des anodischen Sauerstoffs, der die ganze Dimethylaminogruppe hinauswirft, in die Augen. Der Weg vom Dimethyl-as.m-xylydin zum 2,4-Dimethylchinol führt vermutlich über ein monomethyliertes Iminochinol XIV:



Es gelang uns bis jetzt nicht, einen experimentellen Beweis für diese Hypothese beizubringen, doch wird sie durch das Verhalten des Monomethyl-xylydins gestützt. Auch konnten wir nicht entscheiden, ob an der Anode das Dimethyl-xylydinoxid XIII als Zwischenglied zwischen XII und XIV entsteht.

10. Elektrochemische Oxydation von Monomethyl-as.m-xylydin.

Es ist nicht leicht, reines Monomethyl-as.m-xylydin in grösserer Menge darzustellen. Am besten gelangt man zum Ziel, wenn man zuerst as.m-Xylydin (1 Mol.) mit 1 Mol. Dimethylsulfat methyliert und das erhaltene Basengemisch durch fraktionierte

¹⁾ B. 35, 1082 (1902); vgl. auch *E. Bamberger* und *F. Tschirner*, B. 32, 342 (1899).

Destillation vorläufig trennt; Monomethyl-xyloidin siedet bei 220,5–221,5° und somit höher als Xyloidin (212°) und Dimethyl-xyloidin (203–205°). Aus dem rohen Monomethyl-xyloidin wird durch Nitrit in salzsaurer Lösung das Nitrosamin dargestellt und dieses nach *J. Pinnow* und *P. R. Oesterreich*¹⁾, aber unter Verwendung von Zinkstaub und Salzsäure, reduziert. Die Ausbeute beträgt etwa 10% vom angewandten Xyloidin. Ein Versuch, die monomethylierte Base nach dem Verfahren von *Paul Hepp*²⁾ durch Methylieren von Acet-xyloidin darzustellen, scheiterte daran, dass bei der Verseifung des Methyl-acetyl-xyloidins mit Salzsäure im Rohr das Methyl ebenfalls teilweise wieder abgespalten wurde.

2,05 gr Monomethyl-as.m-xyloidin in 150 cm³ 2-n. Schwefelsäure wurden an voroxydierter Bleidioxidanode mit 0,012 Amp./cm² unter Verwendung eines Diaphragmas mit 5,8 Farad/Mol. oxydiert, dann mit Bariumhydroxyd alkalisch gemacht, mit Kohlendioxyd das überschüssige Bariumhydroxyd gebunden, und der Niederschlag von Bariumsulfat und Bariumcarbonat abfiltriert. Das Filtrat gab bei zehnmaliger Extraktion mit Äther 1,3 gr dickes Öl, das beim Erwärmen mit Natronlauge Methylamin, erkennbar am Geruch und an der Bläuung von Lackmuspapier, abspaltet, und demnach das Methyl-imino-2,4-dimethyl-chinol XIV enthält. Nach mehrtägigem Stehen erstarrt das Öl kristallinisch und gibt auf Ton 0,8 gr festes rohes 2,4-Dimethyl-chinol, entsprechend ca. 40% Ausbeute. Verseift man das Methylimino-2,4-dimethyl-chinol im Elektrolyten durch Erwärmen der alkalisch gemachten Lösung, säuert hierauf an und setzt Ferrichlorid zu, so treibt Wasserdampf p-Xylochinon über, 0,3 gr aus 2 gr Monomethyl-xyloidin, entsprechend 15% Ausbeute.

II. Zusammenfassung.

as.m-Xyloidin, sein Monomethyl- und sein Dimethyl-derivat werden in schwefelsaurer Lösung an Beidioxyd- und an Platin-anoden zu 2,4-Dimethyl-chinol oxydiert, dessen Darstellung durch die neuen Reaktionen weiter ausgebaut worden ist. Je nach der Aufarbeitung lässt sich das Chinol oder die Produkte seiner Umlagerung und Weiteroxydation, p-Xylohydrochinon und p-Xylochinon fassen. Von chemischen Oxydationsmitteln erreicht dasselbe Ziel, mit allerdings schlechterer Ausbeute, vom as.m-Xyloidin ausgehend, am besten Sulfomonopersäure; Dimethyl-as.m-xyloidin aber wird von Sulfomonopersäure nur bis zum Dimethyl-as.m-xyloidinoxyd oxydiert. An Platinanoden wird as.m-Xyloidin in verdünnter Schwefelsäure bei niederer Stromdichte an einer Methylseitenkette angepackt, wodurch einerseits Bildung eines violetten Farbstoffs (oder Farbstoffgemischs), andererseits infolge Depolarisation der Anode, Bildung von Oxy-xylochinon veranlasst wird; letzteres Oxydationsprodukt entsteht rein chemisch am glattesten durch die Wirkung von Ferrichlorid. Es ist als Indikator von hoher Empfindlichkeit für Hydroxyllion brauchbar.

Basel, Anstalt für Anorganische Chemie.

¹⁾ B. 31, 2930 (1898).

²⁾ B. 10, 327 (1877).

Ueber die Bildung von Harnstoff aus Ammoniumbicarbonatlösung bei Körpertemperatur

von Fr. Fichter und Walter Kern¹⁾.

(6. IV. 25.)

Bei Untersuchungen über die Bildung von Harnstoff aus Ammoniumcarbaminat- und Ammoniumcarbonatlösungen durch elektrochemische Oxydation kamen *Fr. Fichter*, *H. Steiger* und *Th. Stanisch*²⁾ zum Schluss, dass es möglich ist, aus verdünnten Lösungen von Ammoniumcarbonat durch einfaches Erwärmen auf Körpertemperatur Harnstoff zu erhalten, dass hiezu vermutlich das Ammoniumbicarbonat sich am besten eignet, weil in seiner Lösung Carbaminat unbeständig ist, dass aber allerdings die Einstellung des Gleichgewichts Jahre erfordern würde. Die Versuche stiessen damals auf die Schwierigkeit, ein Gefässmaterial zu finden, das der längeren Einwirkung verdünnter Ammoniumcarbonatlösung standhielt; die mit Glasgefässen erhaltenen vorläufigen Harnstoffausbeuten waren viel zu hoch ausgefallen, weil bei der Fällung von Dixanthylharnstoff mit dem Xanthydrolreagens nach *R. Fosse*³⁾ starke Verunreinigung mit Kieselsäure erfolgte.

Wir haben nun jene Versuche unter günstigeren Umständen weiter geführt, nachdem Herr Ing.-Chem. *Fritz Kuhn*⁴⁾ † gefunden hatte, dass Flaschen aus Berliner Porzellan⁵⁾ eine genügende Widerstandsfähigkeit besitzen und dass man die Reaktionsdauer durch Katalysatoren abkürzen kann.

1. Reinigung der Reagentien. Apparatur.

Das Ammoniumbicarbonat haben wir selbst dargestellt durch Zusammenleiten von Ammoniak und Kohlendioxyd in reines Wasser.

1,2208 gr Subst. verbrauchten 15,407 cm³ n. HCl

1,2100 gr Subst. verbrauchten 15,275 cm³ n. HCl

1,0180 gr Subst. gaben 0,5602 gr CO₂

1,1481 gr Subst. gaben 0,6340 gr CO₂

NH₄.HCO₃ Ber. NH₃ 21,55 CO₂ 55,66%

Gef. „ 21,50; 21,50 „ 55,02; 55,22%

20 gr des Präparates ergaben beim Glühen keinen wägbaren Rückstand.

¹⁾ Eine ausführliche Beschreibung der Versuche enthält die handschriftliche Original-Diss. des Hrn. *Walter Kern*, Basel 1925, einzusehen in der Anstalt für Anorganische Chemie.

²⁾ Verh. Basler Naturf. Ges. **28**, II. 66 (1917); Z. El. Ch. **24**, 41 (1918).

³⁾ C. r. **145**, 813 (1907); **157**, 948 (1913); **158**, 1076, 1432 (1914); **159**, 253 (1914).

⁴⁾ Vgl. Helv. **7**, 167 (1924), Fussnote.

⁵⁾ Auch Flaschen aus reinem Zinn sind brauchbar, werden aber merklich angegriffen.

Als Wasser diente nicht nur bei der Bereitung des Bicarbonats, sondern auch für die Versuche selbst ausschliesslich aus einem Zinnapparat destilliertes Wasser. Als Gefässe benützten wir zwei Flaschen aus der Staatl. Porzellan-Manufaktur Berlin, von 300 cm³ Inhalt, mit eingeriebenem Porzellanstopfen. Zum Eindampfen der Lösungen am Schluss der Versuche kamen Platinschalen zur Verwendung. Blindversuche, wo 20 gr Ammoniumbicarbonat in 200 cm³ Wasser einfach eingedampft und mit Xanthidrolreagens gefällt wurden, ergaben Niederschläge von 0,0003 gr, im Wesentlichen anorganischer Natur; dieses Gewicht wurde von den bei den Hauptversuchen erhaltenen Niederschlägen abgezogen.

Zur Erhitzung der Flaschen diente ein kleiner Brutschrank der Firma *M. Schaerer A.-G.* in Bern; die Temperatur lässt sich darin, wenn der elektrische Kontakt des Thermoregulators sauber gehalten wird, leicht wochenlang innerhalb 2° konstant halten. Die Flaschen wurden während der Erwärmung mit Hilfe eines Motors in Drehung gebracht, um das Absitzen der pulverförmigen Katalysatoren zu verhindern. Nach Beendigung des Versuchs wurde der Katalysator abfiltriert, die Lösung auf dem Wasserbad in der Platinschale eingedampft, der Rückstand in wenig Wasser gelöst, filtriert, und nach dem Zusatz von Eisessig entsprechend der Vorschrift von *R. Fosse*¹⁾ mit einer methylalkoholischen Lösung von Xanthidrol gefällt. Die erhaltenen Niederschläge, glänzende Blättchen, wurden auf ihre Löslichkeit in Pyridin und auf den Schmelzpunkt geprüft: Dixanthyl-harnstoff ist in Pyridin löslich und schmilzt unter Zersetzung bei 261°.

2. Wahl des Katalysators.

Wir arbeiteten zuerst mit verschiedenen Kohlesorten, nämlich mit käuflicher Tierkohle (mit Salzsäure ausgekocht und geglüht), mit Carbogran (medizinische Kohle der Firma *G. Roth* in Basel), und mit Zuckerkohle (von *C. A. F. Kahlbaum*); folgendes waren die Ergebnisse:

Tabelle 1

| NH ₄ · HCO ₃ | H ₂ O | Temp. | Dauer | Katalysator | Dixanthyl-harnstoff |
|------------------------------------|---------------------|-------|---------|-------------------|---------------------|
| 20 gr | 200 cm ³ | 37° | 8 Tage | 10 gr Tierkohle | 0,0094 gr |
| 20 gr | 200 cm ³ | 37° | 8 Tage | 2 gr Carbogran | 0,0075 gr |
| 20 gr | 200 cm ³ | 37° | 8 Tage | 10 gr Carbogran | 0,0113 gr |
| 5 gr | 200 cm ³ | 37° | 14 Tage | 10 gr Zuckerkohle | 0,0021 gr |
| 20 gr | 200 cm ³ | 37° | 14 Tage | 10 gr Zuckerkohle | 0,0058 gr |
| 20 gr | 200 cm ³ | 37° | 14 Tage | 10 gr Zuckerkohle | 0,0023 gr |

¹⁾ Vgl. auch *Fichter, Steiger und Stanisch*, Verh. Basler Naturf. Ges. **28**, II. 73 (1917).

Alle 6 Versuche verliefen positiv, die an sich geringen Ausbeuten waren aber je nach der Kohleart sehr verschieden, und mit derselben Kohlesorte nicht konstant.

Der Katalysator muss nicht Kohle sein, die Harnstoffbildung gelingt auch mit Platinmohr, wenngleich weniger gut.

Tabelle 2

| $\text{NH}_4 \cdot \text{HCO}_3$ | H_2O | Temp. | Dauer | Katalysator | Dixanthyl-harnstoff |
|----------------------------------|----------------------|-------|---------|---|---------------------|
| 20 gr | 200 cm ³ | 37° | 8 Tage | 1,4 gr Platinmohr nach Willstätter ¹⁾ | 0,0020 gr |
| 20 gr | 200 cm ³ | 37° | 14 Tage | 1,6 gr Platinmohr mit Chromochlorid dargestellt ²⁾ | 0,0031 gr |
| 20 gr | 200 cm ³ | 37° | 14 Tage | 2,7 gr Platinmohr derselben Art | 0,0024 gr |

Wie schwierig es ist, ein katalytisch wirkendes, fein verteiltes Material zu finden, das der längeren Einwirkung warmer Ammoniumbicarbonatlösung Widerstand leistet, zeigten Versuche mit Faserterre und mit Thoriumdioxid, die auf Grund der Angaben von C. Matignon und M. Fréjaques³⁾ über die Bildung von Harnstoff aus wasserfreiem Ammoniumcarbaminat unter Zusatz verschiedener Katalysatoren angestellt wurden. Die Faserterre gab nur soviel Niederschlag, als ein Blindversuch, und war nach 14-tägigem Erwärmen gänzlich verändert und zusammengefallen (die Adsorption von Methyleneblau betrug nur noch ein Fünftel des ursprünglichen Wertes). Das voluminöse leichte Thoriumdioxid war nach 14 Tagen im Brutschrank in einen dichten, schweren Niederschlag verwandelt, und die mit ihm behandelte Ammoniumbicarbonatlösung ergab überhaupt keinen Niederschlag mit Xanthydrolreagens. Wir haben auch eigentliche Kolloide auf ihre Verwendbarkeit geprüft und mit Gelatine eine geringe Ausbeute erzielt, während Gummi arabicum und Agar-Agar sich passiv verhielten.

Um sicher zu gehen, dass die Katalysatoren nicht irgendwie eine Verunreinigung hineinschleppen, die nachher Dixanthyl-harnstoff vor-täuscht, wurden Blindversuche mit Kohle und Ammoniak sowie mit Platinmohr und Ammoniak angesetzt. Dabei muss frisch über Kalk destilliertes Ammoniak angewandt werden, weil gewöhnliches Ammoniak immer Carbonat enthält; doch wird das Gefässmaterial stärker als sonst angegriffen, so dass mit dem Xanthydrolreagens anorganische Niederschläge ausfallen.

3. Einfluss der Konzentration.

Es ist vorauszusehen, dass eine Steigerung der Konzentration der Ammoniumbicarbonatlösung auch eine Steigerung der Harnstoffausbeute mit sich bringt. Folgende Tabelle 3 mit einem der besten Katalysatoren, Carbo animalis medicinalis von E. Merck, bestätigt dies und weist gleichzeitig Ausbeuten auf, deren Höhe eine zuverlässige

¹⁾ R. Willstätter und E. Waldschmidt-Leitz, B. 54, 121 (1921).

²⁾ Vgl. Jean Piccard, Helv. 5, 147 (1922).

³⁾ C. r. 174, 455 (1922); Ann. chim. [9] 17, 257 (1922).

Bestimmung und Identifizierung des Dixanthyl-harnstoffs gestattet. Die beste so erhaltene Ausbeute (letzter Versuch der Tabelle) erreicht freilich mit 0,0057 gr Harnstoff¹⁾ gegenüber 6,68 gr ber. erst 0,085% der theoretisch möglichen Menge.

Tabelle 3

| NH ₄ · HCO ₃ | H ₂ O | Verhältnis Mol. NH ₄ · HCO ₃ zu Mol. H ₂ O | Temp. | Dauer | Katalysator | Dixanthyl- harnstoff |
|------------------------------------|---------------------|---|-------|---------|---------------------------------------|-------------------------|
| 8,8 gr | 200 cm ³ | 1 : 100 | 37° | 14 Tage | 4,4 gr <i>Merck'sche</i> Tierkohle | 0,0033 gr |
| 17,6 gr | 200 cm ³ | 1 : 50 | 37° | 14 Tage | 8,8 gr „ | 0,0144 gr |
| 17,6 gr | 100 cm ³ | 1 : 25 | 37° | 14 Tage | 8,8 gr „ | 0,0288 gr |
| 17,6 gr | 50 cm ³ | 1 : 12,5 | 37° | 14 Tage | 8,8 gr „ | 0,0396 gr |

4. Eisengehalt und Adsorptionskraft der Katalysatoren.

O. Warburg²⁾ hat gezeigt, dass man die biochemischen Oxydationsvorgänge mit Luft und eisenhaltiger Tierkohle nachahmen kann. Wir haben darum den Eisengehalt unserer verschiedenen Kohlesorten durch erschöpfende Extraktion mit konz. Salzsäure bestimmt:

Tabelle 4

| Je 1 gr Kohle enthält | Fe ₂ O ₃ gr | Fe gr |
|---|-----------------------------------|---------|
| Carbo animalis medicinalis <i>Merck</i> . . | 0,0016 | 0,0011 |
| Carbogran <i>G. Roth</i> | 0,00137 | 0,00096 |
| Zuckerkohle | 0,000043 | 0,00003 |
| Russ ³⁾ | — | — |

Nach Warburg beträgt die wirksame Grenze 1×10^{-6} Mol. Eisenoxyd oder 0,000159 gr Fe₂O₃ in 1 gr Kohle; Zuckerkohle enthält nur den vierten Teil davon. Die Harnstoffausbeute mit Zuckerkohle ist schlecht (Tab. 1); der eisenfreie Russ gibt noch weniger:

Tabelle 5

| NH ₄ · HCO ₃ | H ₂ O | Temp. | Dauer | Katalysator | Dixanthyl-harnstoff |
|------------------------------------|---------------------|-------|---------|-------------|---------------------|
| 17,6 gr | 200 cm ³ | 37° | 8 Tage | 8,8 gr Russ | 0,0010 gr |
| — ⁴⁾ | 200 cm ³ | 37° | 8 Tage | 8,8 gr Russ | 0,0002 gr |
| 17,6 gr ⁵⁾ | 200 cm ³ | 37° | 14 Tage | 8,8 gr Russ | 0,0012 gr |

¹⁾ Das Gewicht des Harnstoffs beträgt ein Siebentel vom Gewicht des Dixanthyl-harnstoffs.

²⁾ Z. El. Ch. **28**, 72 (1922); Bioch. Z. **152**, 191; 479 (1924).

³⁾ Selbst bereitet aus Benzol oder Toluol durch unvollkommene Verbrennung.

⁴⁾ Kontrolle.

⁵⁾ In einer Zinnflasche durchgeführt.

Demnach möchte es scheinen, dass auch in unserem Fall, obschon keine Oxydation vorliegt, der Eisengehalt der Kohle eine Rolle spiele. Ein Versuch mit roten Blutkörperchen aus Pferdeblut unterstützt diese Auffassung; er ergab aus 17,6 gr Ammoniumbicarbonat in 200 cm³ Wasser bei 37° in 8 Tagen 0,0100 gr Dixanthyl-harnstoff, während eine Kontrolle mit gleichviel ausgeschleudertem Blut (53 cm³) und Wasser, aber ohne Bicarbonat, nur 0,0010 gr Niederschlag lieferte.

Die einfachste Vorstellung vom Verlauf der vorliegenden Harnstoffbildungsversuche ist indessen die, dass eine Konzentrationssteigerung des Ammoniumcarbonats in der Oberfläche des Katalysators eintritt, welche die Wasserabspaltung erleichtert. Dies bewog uns dazu, die Wirksamkeit der Katalysatoren mit ihrer Adsorptionskraft gegen Methylenblau zu vergleichen. Wir fanden mit 1-promill. Methylenblaulösung folgende Mittelwerte:

Tabelle 6

| 1 gr Katalysator in 100 cm ³ Wasser | 1‰ Methylenblau |
|--|----------------------|
| Carbo animalis <i>Merck</i> | 55,8 cm ³ |
| Carbogran <i>G. Roth</i> | 60,0 cm ³ |
| Russ | 29,5 cm ³ |
| Zuckerkohle | 11,7 cm ³ |
| Platinmohr | 5,7 cm ³ |

Die Reihenfolge der Adsorptionswerte¹⁾ geht ziemlich parallel mit der Harnstoffausbeute, wie aus den Tabellen 1 und 2 im Vergleich mit 6 folgt; nur beim Russ (Tab. 5) ist die Harnstoffausbeute schlechter als nach dem Verhalten gegen Methylenblau zu erwarten wäre. Wir halten es für möglich, dass der Russ trotz Extraktion mit Äther noch nicht völlig frei von Teer und deshalb nicht regelmässig benetzbar war.

Zur weiteren Klärung wurden noch Versuche angesetzt, bei denen der Eisengehalt der Kohle durch Kaliumcyanid vergiftet war (*O. Warburg*). 8,8 gr *Merck*'sche Tierkohle mit 0,0097 gr Eisen erfordern 0,0677 gr Kaliumcyanid, damit auf 1 Grammatom Eisen 6 Grammmolekel Kaliumcyanid kommen; angewandt wurden 0,08 gr Kaliumcyanid. Die Versuche sind noch nicht einwandfrei gelungen; sie wurden in Zinnflaschen durchgeführt, was eine starke Verunreinigung des Dixanthyl-harnstoffniederschlags zur Folge hatte. Wir geben nur das Gewicht des in Pyridin löslichen Teils des Niederschlags an (der nicht genau den richtigen Smp. aufwies), und setzen die entsprechenden Versuche der Tabelle 3 zum Vergleich daneben.

Tabelle 7

| NH ₄ . HCO ₃ | H ₂ O | Temp. | Dauer | KCN | Katalysator | Dixanthyl-harnstoff |
|------------------------------------|---------------------|-------|---------|------|----------------------------------|---------------------|
| 17,6 gr | 200 cm ³ | 37° | 14 Tage | — | 8,8 gr Tierkohle <i>Merck</i> | 0,0144 gr |
| 17,6 gr | 200 cm ³ | 37° | 9 Tage | 0,08 | 8,8 gr „ | 0,0134 gr |
| 17,6 gr | 100 cm ³ | 37° | 14 Tage | — | 8,8 gr „ | 0,0288 gr |
| 17,6 gr | 100 cm ³ | 37° | 8 Tage | 0,08 | 8,8 gr „ | 0,0282 gr |

¹⁾ Vgl. die ähnliche Reihenfolge bei *F. Paneth*, B. 57, 1223 (1924).

Wenn sich diese Versuche bei Wiederholung bestätigen sollten, so würde demnach der Eisengehalt, das Adsorptionsvermögen und die Harnstoffausbeute bei den verschiedenen Kohlenarten einander parallel gehen, aber ohne dass der Eisengehalt ursächlich mit der Harnstoffbildung im Zusammenhang stünde. Die eisenreichste Kohle bietet gleichzeitig die grösste Oberfläche und damit die wirksamste Beschleunigung der Harnstoffbildung.

Zusammenfassung.

Das Endergebnis der vorstehenden Versuche ist die Feststellung, dass man aus ziemlich verdünnten Lösungen von Ammoniumbicarbonat in reinem Wasser bei 37° unter Verwendung der verschiedensten Katalysatoren in 8—14 Tagen messbare Menge von Harnstoff bekommt, und zwar umsomehr, je konzentrierter die Lösung, und je grösser die Adsorptionskraft des Katalysators ist. Nicht nur Kohle, sondern auch Platinmohr kann als Katalysator dienen. Der Eisengehalt der Kohle scheint keine Rolle zu spielen.

Basel, Anstalt für Anorganische Chemie.

Ketene: L. Mitteilung ¹⁾.

Über Additions- und Polymerisationsreaktionen des Dimethylketens von H. Staudinger.

1. Über neue Verbindungen des Dimethylketens mit Kohlendioxyd

bearbeitet von Fr. Felix ²⁾ und H. Harder ³⁾.

Vor einer Reihe von Jahren wurde die Beobachtung gemacht, dass sich Dimethylketen mit Trimethylamin in Stickstoff- oder Wasserstoffatmosphäre in ein hochmolekulares, kolloides Polymerisationsprodukt überführen lässt⁴⁾. Arbeitet man dagegen wie gewöhnlich in Kohlendioxyd, so erhält man bei Zusatz von Trimethylamin zu gekühlten, ätherischen Dimethylketenlösungen, die bei der tiefen Temperatur reichlich Kohlendioxyd gelöst enthalten, Additionsprodukte von Keten und Kohlendioxyd von folgender Zusammensetzung:

2 Mol. Dimethylketen + 1 Mol. CO₂

3 Mol. Dimethylketen + 2 Mol. CO₂, und wahrscheinlich ein
Produkt von

4 Mol. Dimethylketen + 3 Mol. CO₂

¹⁾ Vorige Mitteilungen: *Helv.* **7**, 3; 8; 19 (1924). Gleichzeitig 6. Mitteilung über hochpolymere Verbindungen. 5. Mitteilung *Helv.* **8**, 67 (1925).

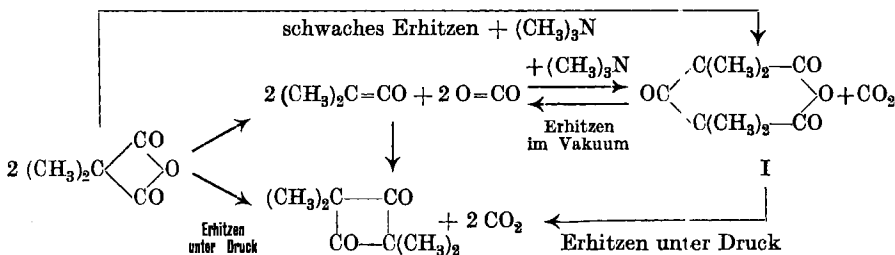
²⁾ Vgl. *Fr. Felix*, Diss. Zürich 1923, Über Darstellung von Ketenen; Polymerisation und neue Anlagerungsreaktionen des Dimethylketens.

³⁾ *H. Harder*, Diplomarbeit 1924.

⁴⁾ Vgl. *P. Meyer*, Diss. Zürich 1922.

Diese Verbindungen lassen sich infolge von Unterschieden in der Löslichkeit leicht trennen. Die höchstmolekulare Verbindung ist sehr schwer löslich und konnte bisher nur in geringen Mengen erhalten werden. Das zweite Produkt ist in organischen Lösungsmitteln wie Petroläther, Äther, viel schwerer löslich als das erste und lässt sich so leicht trennen. Das letztere stellt eine gut kristallisierte Verbindung vom Smp. 78⁰ dar und besitzt die Zusammensetzung eines Tetramethyl-aceton-dicarbon-säure-anhydrids (Formel I). Es kann auch durch Erhitzen von Dimethyl-malonsäure-anhydrid im geschlossenen Rohr bei Gegenwart einer Spur von Trimethylamin erhalten werden. Ohne Trimethylamin zersetzt sich das Malonsäure-anhydrid unter gleichen Bedingungen in dimolekulares Dimethylketen, das Tetramethyl-cyclobutan-dion, da sich dann das primär entstehende Dimethylketen polymerisiert, nicht aber mit dem Kohlendioxyd verbindet. Da, wie im experimentellen Teil angegeben wird, eine vereinfachte Darstellung für das Dimethyl-malonsäure-anhydrid gefunden ist, so ist damit auch das Cyclobutan-derivat leicht zugänglich geworden.

Wie weit andere Katalysatoren die Bildung der Kohlendioxyd-anlagerungsprodukte befördern, ist bisher noch nicht untersucht worden.

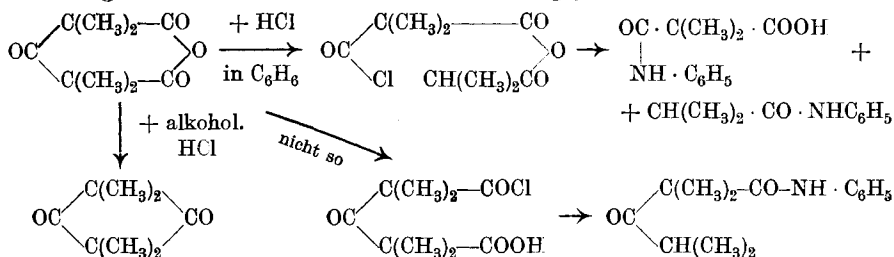


Das Tetramethyl-aceton-dicarbon-säure-anhydrid, ein Körper vom Smp. 78⁰, lässt sich in geringen Mengen im Vakuum unzersetzt destillieren; beim höhern Erhitzen zerfällt es unter Kohlendioxydabspaltung in Dimethylketen, das sich dann sekundär zu dem Cyclobutan-dion polymerisieren kann. Wir haben also hier eine umkehrbare Reaktion mit der Einschränkung, dass die Synthese nur bei Gegenwart eines Katalysators, des Trimethylamins, vor sich geht; es wäre von Interesse, zu untersuchen, ob die Reaktion eventuell auch im Gaszustand umkehrbar ist, gerade im Hinblick auf die interessanten Untersuchungen von *E. Baur*¹⁾ über nichtumkehrbare Reaktionen in der organischen Chemie.

Die obige Formel folgt aus der Spaltung der Verbindung mit Wasser und Alkalien, resp. mit Anilin, wobei Dimethyl-malonsäure und Isobuttersäure, resp. deren Derivate entstehen. Gegen Brom ist der Körper unbeständig und man erhält Dimethyl-malonyl-bromid, das wieder durch Überführen in Dimethyl-malonsäure-anilid charakteri-

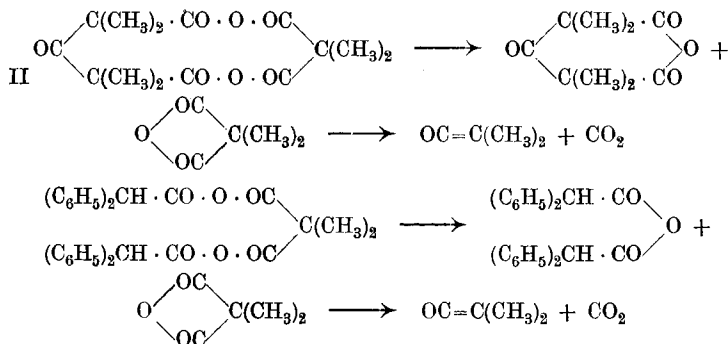
¹⁾ Vergl. *E. Baur*, Z. physikal. Ch. **93**, 240 (1918).

siert wurde. Es wurde vergeblich versucht, aus dem Anhydrid andere Tetramethyl-aceton-dicarbon säurederivate zu erhalten; bei vorsichtigem Zusatz von Chlorwasserstoff sollte z. B. das Halbchlorid entstehen, das nachher als Anilid charakterisiert werden könnte. Dies ist nicht der Fall, man erhält statt dessen Dimethyl-malon-anilidsäure neben Isobuttersäure-anilid; die Spaltung erfolgt also sehr leicht an dem Keton-carbonyl und dies steht ja mit den Erfahrungen bei den disubstituierten Acetessigsäurederivaten in Übereinstimmung¹⁾.



Auffallend ist weiter, dass in einer Reihe von Fällen das Anhydrid unter Kohlendioxydabspaltung in das Tetramethyl-cyclobutan-dion resp. in dessen Derivate übergeht, so z. B. beim Behandeln mit alkoholischer Salzsäure. Mit Phenylhydrazin erhält man ebenso das bekannte Phenylhydrazone des Cyclobutan-dions statt des erwarteten Aceton-dicarbon säurederivats.

Die Verbindung aus 3 Mol. Dimethylketen und 2 Mol. Kohlendioxyd ist als gemischtes Anhydrid von Tetramethyl-aceton-dicarbon säure und Dimethyl-malonsäure aufzufassen. Beim Stehen oder vorsichtigen Erhitzen zerfällt diese Verbindung unter Ketten- und Kohlendioxydabspaltung in das eben beschriebene Tetramethyl-aceton-dicarbon säure-anhydrid; diese Reaktion kann mit dem Zerfall der gemischten Malonsäure-Diphenyl-essigsäure-anhydride verglichen werden²⁾.



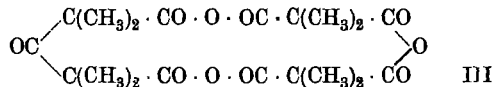
Beide gemischte Anhydride sind zum Unterschied von dem hochmolekularen amorphen Dimethyl-malonsäure-anhydrid molekular dis-

¹⁾ Vergl. W. Dieckmann, B. 33, 2681 (1900); B. 55, 3331 (1922).

²⁾ Staudinger, E. Anthes und H. Schneider, B. 46, 3539 (1913).

perse Verbindungen, die gut krystallisieren. Auffallenderweise scheint der Zehnring, der in dem gemischten Anhydrid vorliegt, gegen Alkalien und Anilin eher beständiger zu sein als der Sechsring des Tetramethyl-aceton-dicarbon-säure-anhydrids, doch müssen genauere Versuche darüber noch ausgeführt werden. Mit Alkalien, wie mit Anilin findet Aufspaltung in Dimethyl-malonsäure und Isobuttersäure, resp. deren Derivate statt.

Die noch nicht genauer untersuchte und bisher nur in geringen Mengen zugängliche Verbindung aus 4 Mol. Dimethylketen und 3 Mol. Kohlendioxyd könnte eventuell folgendermassen formuliert werden:



Es wurde versucht, diese kohlendioxydreichereren Verbindungen dadurch zu erhalten, dass Dimethyl-malonsäure-anhydrid bei Gegenwart von Trimethylamin unter Kohlendioxyddruck zersetzt wurde, aber dabei entstand nur die erste der beschriebenen Verbindungen. Wahrscheinlich muss, um die kohlendioxydreicheren Produkte zu erhalten, bei möglichst tiefer Temperatur gearbeitet werden.

Experimenteller Teil.

Zur Darstellung aliphatischer Ketoketene.

Die hochmolekularen Malonsäure-anhydride zersetzen sich nach den Untersuchungen von *H. Staudinger* und *E. Ott*¹⁾ beim Erhitzen unter Kohlendioxydabspaltung in Ketene. Während früher diese Anhydride entweder aus den Halbchloriden durch Erlüften oder nach den Angaben von *Einhorn*²⁾ aus den Dichloriden mit Wasser bei Gegenwart von Pyridin gewonnen wurden, konnte *E. Ott*³⁾ weiter zeigen, dass man das Dimethyl-malonsäure-anhydrid durch Behandeln der Säure mit Essigsäure-anhydrid und einer Spur Schwefelsäure in guter Ausbeute erhält. Bei der Untersuchung dieser Reaktion ergab sich, dass sowohl die Ausbeuten an Anhydrid, wie hauptsächlich an Dimethylketen günstiger sind, wenn man nach der Reaktion die konz. Schwefelsäure durch Zusatz von etwas feingepulvertem Bariumcarbonat entfernt. Lässt man z. B. 6,5 gr Dimethyl-malonsäure mit 25 gr Essigsäure-anhydrid und einer Spur Schwefelsäure stehen, so tritt nach einstündigem Schütteln Lösung ein. Nach 1—2-tägigem Stehen wird etwas Bariumcarbonat zugesetzt, dann Essigsäure-anhydrid im Vakuum, schliesslich im absoluten Vakuum abgesaugt. Zur Erzielung günstiger

¹⁾ Vergl. *H. Staudinger* und *E. Ott*, B. **41**, 2208 (1908).

²⁾ Vergl. *Einhorn* und *von Diesbach*, A. **359**, 170 (1908).

³⁾ Vergl. *E. Ott*, A. **401**, 175 (1913).

Ketenausbeuten ist es dabei wichtig, das Essigsäure-anhydrid möglichst vollständig zu entfernen; bei zu raschem Erhitzen kann ein Teil des Anhydrids schon zersetzt werden. Das Malonsäure-anhydrid bleibt schliesslich als feste Masse zurück und unterscheidet sich von dem früher hergestellten durch einen niedern Zersetzungspunkt und grössere Empfindlichkeit gegen Feuchtigkeit. Ohne Entfernung der Schwefelsäure wurde Dimethylketen mit 12% Ausbeute erhalten, nach Zusatz von Bariumcarbonat: 48%, wenn das Anhydrid bei 60° getrocknet wurde; 65%, wenn es bei 70°, und 80%, wenn es bei 80° längere Zeit im Vakuum erhitzt wurde. Nach derselben Methode kann auch das Methyläthylketen in einer 60—70-proz., das Diäthylketen in einer ca. 55-proz. Ausbeute erhalten werden; ebenso wurde Dipropylketen und Diisopropylketen nach demselben Verfahren hergestellt in ca. 50-proz. Ausbeute. Die Reindarstellung ist hier schwierig, weil in allen Fällen, ausser bei dem Diäthylderivat, das Malonsäure-anhydrid nicht rein hergestellt werden kann, sondern sich beim Eindampfen eine Gallerte ausscheidet, die sich beim Versuch, Essigsäure-anhydrid völlig zu entfernen, schon unter Ketenspaltung zersetzt.

Schliesslich zeigte sich, dass das Dimethyl-malonsäure-anhydrid am einfachsten durch Einwirkung von Essigsäure-anhydrid auf Dimethyl-malonsäure ohne Zusatz von Schwefelsäure gewonnen werden kann; man muss nur hier viel länger — ca. 6—10 Tage — stehen lassen, bis die Umsetzung beendet ist. Beim Abdampfen des Essigsäure-anhydrids im Vakuum erhält man schliesslich einen Rückstand von Dimethyl-malonsäure-anhydrid. Der Schmelzpunkt desselben liegt um so höher, je völliger die Anhydrisierung erfolgt ist. Nach zweitägigem Stehen der Komponenten zersetzt sich das unreine Anhydrid schon zwischen 65 und 70°, die Ketenausbeute — ca. 60% — war ungünstiger als nach 10-tägigem Stehen, wonach das Anhydrid einen Zersetzungspunkt von über 92° hatte und bei der Zersetzung ca. 90% Ketene lieferte. Nach dieser Methode ist das Dimethylketen nun eine leicht zugängliche Verbindung. Zur Darstellung von reinem Dimethylketen wird am vorteilhaftesten das Gemisch von Essigsäure-anhydrid und Dimethyl-malonsäure nach ein- bis zweitägigem Stehen, nachdem Lösung eingetreten ist, längere Zeit — ca. 2—3 Tage — im Vakuum bei 40—50° erhitzt und so das Essigsäure-anhydrid langsam abdestilliert. Das Anhydrid bleibt als feste weisse Masse im Kolben und zersetzt sich bei ca. 100° in Dimethylketen und Kohlendioxyd.

Das so dargestellte Dimethyl-malonsäure-anhydrid ist wie das frühere, in organischen Lösungsmitteln unlöslich; nur unterscheidet es sich dadurch, dass es z. B. in Benzol leichter aufquillt und gelatiniert. Gegen Wasser ist es viel empfindlicher und geht beim Stehen an feuchter Luft in Dimethyl-malonsäure über, während das nach den frühern Methoden dargestellte Anhydrid wohl infolge der geringeren Löslichkeit gegen

Wasser viel beständiger ist, wie es sich auch bei weit höherer Temperatur, bei 160—170°, je nach Art des Erhitzens, zersetzt¹⁾).

| | | |
|--|-------------------------------|----------------------------|
| 0,2458 gr Subst. gaben | 0,4698 gr CO ₂ und | 0,1189 gr H ₂ O |
| 0,2417 gr Subst. gaben | 0,4594 gr CO ₂ und | 0,1211 gr H ₂ O |
| C ₅ H ₆ O ₃ | Ber. C 52,63 | H 5,26% |
| | Gef. „ 52,13; 51,84 | „ 5,37; 5,56% |

Zersetzung von Dimethyl-malonsäure-anhydrid.

Beim Erhitzen über 100° zersetzt sich das Dimethyl-malonsäure-anhydrid stürmisch unter Kohlendioxydentwicklung in Dimethylketen. Um Polymerisation zu vermeiden, wurde die Reaktion, wie früher, im Vakuum ausgeführt und das Keten in auf – 80° gekühlten Vorlagen aufgefangen. Zur Reinigung wurde es im Vakuum oder im Wasserstoff-, resp. Stickstoffstrom überdestilliert.

Zersetzt man Dimethyl-malonsäure-anhydrid durch Erhitzen im Bombenrohr auf 100°, so erhält man fast quantitativ das Tetramethylcyclobutan-dion vom Smp. 113—114°²⁾). Setzt man bei dem gleichen Versuch eine geringe Menge — ca. 1% — Trimethylamin in konz. ätherischer Lösung zu und erhitzt dann auf ca. 70—80°, so entsteht in ca. 90-proz. Ausbeute das Tetramethyl-aceton-dicarbonsäure-anhydrid, das sich in gut ausgebildeten Krystallen vom Smp. 78° ausscheidet. Erhitzt man bei diesem Versuch höher — auf ca. 140—160° — so wird das letztere Anhydrid zum Teil zersetzt und es entsteht ein Gemisch von dem polymeren Keten — Smp. 110—112° — mit dem Anhydrid von 78°, das schwer zu trennen ist. Schliesslich wurde in einem Autoklaven Dimethyl-malonsäure-anhydrid bei Gegenwart von Trimethylamin unter einem Kohlendioxyddruck von 25—40 Atm. durch längeres Erhitzen auf 40—50° zersetzt; aber auch hier bildet sich nur das Tetramethyl-aceton-dicarbonsäure-anhydrid vom Smp. 78°.

Anlagerung von Dimethylketen an CO₂.

In eine konz. ätherische Kettenlösung wurde bei – 80° Kohlendioxyd eingeleitet und einige Tropfen ätherische Trimethylaminlösung zugesetzt; die eintretende Reaktion kann man an der starken Absorption von Kohlendioxyd verfolgen. Nach einiger Zeit scheidet sich eine weisse Krystallmasse aus. Nach 4 Std. wurde Äther und Trimethylamin im Vakuum entfernt und mit Chloroform behandelt; ungelöst bleibt eine geringe Menge der Verbindung aus 4 Mol. Dimethylketen und 3 Mol. Kohlendioxyd vom Smp. 150°. Versetzt man die Chloroformlösung mit reinem Petroläther bis zur beginnenden Trübung, so krystallisiert beim Stehen die Verbindung von 3 Mol. Dimethylketen und 2 Mol. Kohlendioxyd in schönen Krystallen vom Smp. 132° aus. Beim Abdampfen des Lösungsmittels im Vakuum erhält man schliesslich einen Rückstand,

¹⁾ Eventuell ist letzteres höher polymer.

²⁾ Vergl. E. Wedekind und W. Weisswange, B. 39, 1631 (1906).

aus dem durch Umkrystallisieren aus Petroläther das Reaktionsprodukt aus 2 Mol. Keten und 1 Mol. Kohlendioxyd vom Smp. 78°, das Tetramethyl-aceton-dicarbonssäure-anhydrid, erhalten wird. Letzteres wird aber natürlich günstiger nach der oben beschriebenen Methode dargestellt.

Tetramethyl-aceton-dicarbonssäure-anhydrid.

Verbindung aus 2 Mol. Dimethylketen + 1 Mol. Kohlendioxyd, Smp. 78°.

(Vergl. Formel I.)

Die Verbindung ist in organischen Lösungsmitteln sehr leicht löslich, nur in tiefsiedendem Petroläther etwas schwerer; daraus kann sie in schön ausgebildeten, farblosen Krystallen vom Smp. 78° erhalten werden.

0,1031 gr Subst. gaben 0,2225 gr CO₂ und 0,0605 gr H₂O

0,0965 gr Subst. in 17,67 gr Benzol, T—T₁ = 0,133°

0,1487 gr Subst. in 17,67 gr Benzol, T—T₁ = 0,217°

C₉H₁₂O₄ (2 Mol. Keten + 1 Mol. CO₂): Ber. C 58,68 H 6,52% Mol.-Gew. 184

Gef. „ 58,8 „ 6,59% „ 205, 193

In kleinen Mengen lässt sich der Körper im Vakuum unzersetzt destillieren; beim höhern Erhitzen tritt Zerfall in Dimethylketen und Kohlendioxyd ein.

Mit Wasser zersetzt sich die Verbindung in Dimethyl-malonsäure und Isobuttersäure. Schon beim Stehen an feuchter Luft verschmiert sie nach einiger Zeit infolge dieser Zersetzung.

Sehr rasch erfolgt der Zerfall mit Alkalien, z. B. schon beim Schütteln der ätherischen Lösung mit Sodalösung. Durch Einwirken von konz. Alkali oder Barytwasser liess sich keine Ketonspaltung erreichen, die zu Tetramethyl-aceton hätte führen sollen; ebenfalls nicht beim Behandeln mit verdünnter oder konz. Salzsäure oder Schwefelsäure.

Beim Kochen mit alkoholischer Salzsäure wurde Tetramethyl-cyclobutan-dion — Smp. 106—108°, statt 113—114° — erhalten, das durch Analyse charakterisiert wurde; Tetramethyl-aceton-dicarbonssäure-ester liess sich nicht nachweisen.

Leitet man in die Benzollösung des Anhydrids trockenes Chlorwasserstoffgas ein und versetzt dann mit Anilin, so erhält man beim Aufarbeiten ein Gemisch von Dimethyl-malon-anilidsäure¹⁾, Smp. 131—132°, und Isobuttersäure-anilid. Der Versuch wurde derart wiederholt, dass nur die berechnete Menge Salzsäure und die berechnete Menge Anilin zugegeben wurde, mit dem gleichen Resultat.

Beim Zusatz von reinem Anilin zu dem Anhydrid tritt unter Erwärmen Reaktion ein. Als Reaktionsprodukt konnte hier Isobuttersäure-anilid neben Dimethyl-malonsäure-dianilid — Smp. 205° — erhalten werden; ob Dimethyl-malon-anilidsäure entsteht, wurde hier nicht geprüft.

¹⁾ Zur Identifizierung wurde die Dimethyl-malon-anilidsäure sowohl aus Dimethyl-malonsäure-halbchlorid und Anilin, als durch Erhitzen von Dimethyl-malonsäure mit Anilin hergestellt.

Mit Phenylhydrazin in verdünnt essigsaurer und alkoholischer Lösung erhält man das Tetramethyl-cyclobutan-dion-diphenylhydrazon vom Smp. 206—207^o¹⁾. Gegen Brom verhält sich das Anhydrid wie ein ungesättigter Körper; es addiert mehr wie 1 Mol, dabei entsteht Dimethyl-malonyl-bromid, das durch Überführen in Dimethyl-malonsäure-anilid identifiziert wurde; ein zweites Spaltprodukt konnte nicht identifiziert werden.

Gemischtes Anhydrid aus Tetramethyl-aceton-dicarbonssäure und Dimethyl-malonsäure.

Verbindung aus 3 Mol. Dimethylketen + 2 Mol. CO₂.

(Vergl. Formel II.)

Dieser Körper ist in Chloroform leicht löslich, schwer in Äther, fast unlöslich in Petroläther. Aus einem Gemisch von Chloroform und Petroläther kann man gut ausgebildete Rhomboeder erhalten, die bei 132^o unter Zersetzung schmelzen.

0,1078 gr Subst. gaben 0,2230 gr CO₂ und 0,0602 gr H₂O

0,1225 gr Subst. in 24,51 gr Chloroform, T¹—T = 0,060^o

C₁₄H₁₈O₇ (3 Mol. Keten + 2 Mol. CO₂): Ber. C 56,37 H 6,04%, Mol.-Gew. 298

Gef. „ 56,43 „ 6,24% „ 299

Durch starkes Erhitzen zersetzt sich die Verbindung in Dimethylketen und Kohlendioxyd. Beim vorsichtigen Erhitzen auf ca. 120—130^o im absoluten Vakuum entsteht das Tetramethyl-aceton-dicarbonssäure-anhydrid vom Smp. 78^o neben etwas Tetramethyl-cyclobutan-dion; in einer gekühlten Vorlage wurde weiter Dimethylketen erhalten. Die gleiche Zersetzung tritt auch langsam beim Stehen im Exsiccator ein. Gegen Wasser und Sodalösung ist das gemischte Anhydrid beständiger als das Tetramethyl-aceton-dicarbonssäure-anhydrid, seine Lösungen werden beim Schütteln mit Sodalösung nur langsam zersetzt; rasch erfolgt die Aufspaltung mit alkoholischer Kalilauge, wobei sich Dimethyl-malonsäure und Isobuttersäure bilden. Mit Anilin reagiert das gemischte Anhydrid weniger lebhaft als das einfache Anhydrid und es wurde Dimethyl-malonsäure-anilid und Isobuttersäure-anilid dabei erhalten.

Verbindung aus 4 Mol. Dimethylketen + 3 Mol. CO₂.

(Vergl. Formel III.)

Diese Verbindung, die bisher nur in geringer Menge entstand, ist in organischen Lösungsmitteln schwer löslich, beim Erhitzen im Reagenzrohr zerfällt sie in Kohlendioxyd und Dimethylketen; weitere Reaktionen wurden noch nicht untersucht und die Zusammensetzung der Verbindung ist noch unsicher.

20,635 mgr Subst. gaben 41,475 mgr CO₂ und 11,335 mgr H₂O

C₁₈H₂₄O₁₀ (4 Mol. Keten + 3 Mol. CO₂): Ber. C 55,33 H 5,82%

Gef. „ 54,84 „ 6,14%

¹⁾ Vergl. E. Wedekind und W. Weisswange, B. 39, 1641 (1906), Smp. 207—208^o.

2. Hochmolekulare Anlagerungsprodukte des Dimethylketens an Isocyanat und Schwefelkohlenstoff

bearbeitet von Fr. Felix ¹⁾ und E. Geiger.

Vorstehend wurden die Reaktionsprodukte des Dimethylketens mit Kohlendioxyd beschrieben. Es lag nun nahe, letzteres durch andere Körper mit Zwillingsdoppelbindung zu ersetzen, und so wurden folgende Substanzen auf Dimethylketen zur Einwirkung gebracht.

Zusammensetzung der Dimethylketen-Derivate.

| | |
|--------------------------------------|--|
| $O=C=O$ | 2 Mol. Keten + 1 Mol. CO_2 ; 3 Mol. Keten + 2 Mol. CO_2 ; 4 Mol. Keten + 3 Mol. CO_2 |
| $O=C=N \cdot C_6H_5$ | 2 Mol. Keten + 3 Mol. Isocyanat; 1 Mol. Keten + 4 Mol. Isocyanat |
| $O=C=N \cdot C_{10}H_7$, α - | 3 Mol. Keten + 2 Mol. Isocyanat |
| $O=C=N \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$, p- | 3 Mol. Keten + 2 Mol. Isocyanat |
| $O=C=N \cdot C_6H_4 \cdot OCH_3$ | reagiert nicht |
| $O=C=N \cdot CH_3$ | reagiert nicht |
| $O=C=S$ | 5 Mol. Keten + 2 Mol. COS |
| $S=C=S$ | 5 Mol. Keten + 2 Mol. CS_2 |
| $S=C=N \cdot C_6H_5$ | reagiert nicht |

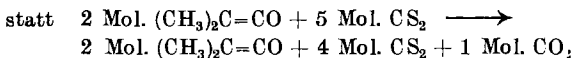
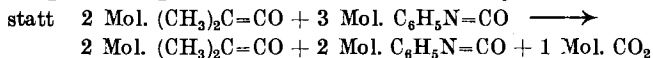
Von den genannten Substanzen setzen sich Senföl, Methyl-isocyanat und p-Methoxy-phenyl-isocyanat nicht um, die andern Produkte dagegen leicht schon bei tiefer Temperatur, aber immer nur bei Gegenwart von Trimethylamin, das wie beim Kohlendioxyd das Zusammenlagern der Molekeln herbeiführt.

Die Reaktionsprodukte unterscheiden sich sehr auffallend von den mit Kohlendioxyd erhaltenen. Sie sind in allen Fällen amorph und lösen sich in organischen Lösungsmitteln wie Benzol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff kolloid und zwar sind die Lösungen des Schwefelkohlenstoff-additionsproduktes in konz. Lösung dick viskos, während die Isocyanat-reaktionsprodukte relativ wenig viskose Lösungen geben. Molekulargewichtsbestimmungen wurden in Chloroform nach der Siedepunktmethode, in Benzol nach der Gefrierpunktmethode ausgeführt; man erhält Molekulargewichte, die zwischen 2000—6000 schwanken, so dass ca. 5- bis 10-fach polymere Substanzen in Lösung sind. Entsprechend den physikalischen Eigenschaften liegen also keine niedermolekulardisperse, sondern eher kolloide Verbindungen vor. Es kann allerdings noch nicht gesagt werden, ob die Werte stimmen oder ob nicht Verunreinigungen in geringer Menge die Siedepunktserhöhungen oder Gefrierpunktserniedrigungen hervorgerufen haben, so dass die wirklichen „Molekulargewichte“ wohl höher sind.

¹⁾ Vergl. Diss. Zürich 1923.

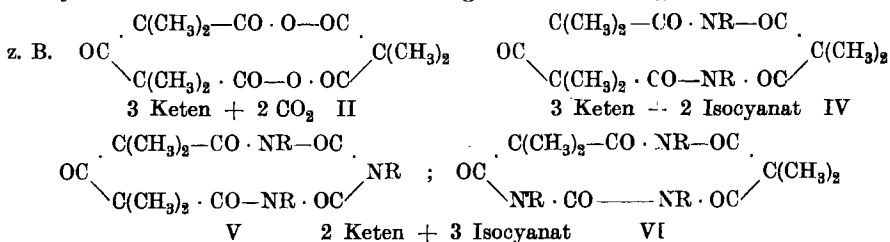
Anfangs wurde angenommen, dass Gemische von verschiedenartigen Substanzen vorlägen und dass deshalb die Produkte amorph seien; dies ist aber nicht der Fall; die hohen Molekulargewichte, die kolloiden Eigenschaften der Lösung würden auch dadurch nicht erklärt werden. Die erhaltenen Reaktionsprodukte haben nach dem Reinigen eine konstante Zusammensetzung und zwar konnten die oben angegebenen Verbindungen isoliert werden.

Diese müssen im Wasserstoff- oder Stickstoffstrom hergestellt werden; ist Kohlendioxyd zugegen, so beteiligt sich dasselbe an der Reaktion und es entstehen Produkte, bei denen 1 Mol. der Verbindung mit Zwillingsbindung durch 1 Mol. Kohlendioxyd ersetzt ist



Diese Verbindungen sind ebenfalls amorph und geben kolloide Lösungen, sind aber sonst noch nicht näher untersucht.

Im Verhalten zeigen die kolloiden Produkte, von denen hauptsächlich die Isocyanatderivate genauer untersucht sind, weitgehende Analogie mit den im ersten Abschnitt beschriebenen krystallisierten molekulardispersen Verbindungen aus Dimethylketen und Kohlendioxyd, und man könnte eine analoge Formulierung anwenden.



In den Produkten aus 5 Mol. Keten und 2 Mol. Schwefelkohlenstoff resp. 2 Mol. Kohlenoxysulfid sollten 14-Ringe vorliegen, analog der Verbindung aus 4 Mol. Dimethylketen und 3 Mol. Kohlendioxyd.

Beim Erhitzen tritt auch hier Zerfall in die Ausgangsmaterialien, in Dimethylketen und Isocyanat, ein; nur bei den schwefelhaltigen Verbindungen ist der Zerfall komplizierter, aber noch nicht weiter untersucht. Einen Einblick in die Bindungsart der Atomgruppen erhält man wieder durch Spaltung mit Alkalien in alkoholischer Lösung. Aus den Isocyanatderivaten entstehen Malon-anilidsäure, Urethan und Isobuttersäure-anilid. Die Bildung der Malon-anilidsäure zeigt dabei, dass eine Anlagerung der Carbonylgruppe des Phenyl-isocyanates an das Dimethylketen erfolgt ist, also dass die Produkte analog den Kohlendioxyd-anlagerungsprodukten zu formulieren sind.

Auf Grund der chemischen Untersuchung sollte also angenommen werden, dass hier wie in den molekulardispersen Kohlendioxydderivaten

Ringe vorliegen. Die kolloide Natur wird aber dadurch nicht erklärt; im letzten Abschnitt soll nochmals auf diese Frage zurückgekommen werden.

Experimenteller Teil.

Verbindungen aus Dimethylketen und Phenyl-isocyanat.

Zu 8 gr auf -80° gekühltem Dimethylketen wird in Stickstoffatmosphäre eine gekühlte Lösung von 25 gr Phenyl-isocyanat in 30 cm³ Äther zugegeben und dann zum Einleiten der Reaktion einige Tropfen einer ca. 5-proz. ätherischen Trimethylaminlösung. Es tritt sofort heftige Reaktion unter Bildung eines weissen, amorphen Körpers ein; derselbe wird mit Äther ausgewaschen. Die Hauptmenge ist in Aceton und Chloroform löslich und besteht aus der Verbindung 2 Mol. Dimethylketen und 3 Mol. Phenyl-isocyanat, Ausbeute 17 gr. Ungelöst bleiben 1,5 gr, die aus einer Verbindung von 1 Dimethylketen und 4 Phenyl-isocyanat bestehen. Aus den ätherischen Mutterlaugen wurden durch Destillation im Vakuum ca. 10gr Phenyl-isocyanat unverändert gewonnen. Als Rückstand blieben 3,5 gr einer dickflüssigen, stickstoff-freien Masse, die in Äther leicht löslich ist, sich beim Erhitzen in Dimethylketen spaltet und das im nächsten Abschnitt beschriebene hochpolymere Dimethylketen darstellt; darnach ist auch bei einem Überschuss von Phenyl-isocyanat Polymerisation von Dimethylketen für sich eingetreten¹). Die Trennung dieses polymeren Produktes von den amorphen Anlagerungsprodukten ist infolge der Unterschiede in der Löslichkeit möglich. Dass den Phenyl-isocyanatadditionsprodukten nicht etwa eine schwerer lösliche Modifikation des polymeren Dimethylketens beigemischt ist, zeigt sich daran, dass bei fraktionierter Ausfällung die Zusammensetzung des Produktes nicht wechselt.

Verbindung aus 1 Mol. Dimethylketen + 4 Mol. Phenyl-isocyanat.

Der unlösliche Anteil der Reaktionsprodukte wurde zur Reindarstellung pulverisiert und dann mit Aceton, Benzol, Äther und Alkohol ausgekocht; so werden die löslichen Anlagerungsprodukte, weiter eine geringe Menge Triphenyl-isocyanurat, entfernt²). Man erhält so ein weisses Pulver, das sich beim Erhitzen auf ca. 225^o in Dimethylketen und Phenyl-isocyanat zersetzt.

| | | | |
|---|--------|--------------------------------------|-----------------------------------|
| 0,1340 gr Subst. | gaben | 0,3450 gr CO ₂ | und 0,0566 gr H ₂ O |
| 0,1197 gr Subst. | gaben | 0,3090 gr CO ₂ | und 0,0518 gr H ₂ O |
| 0,1228 gr Subst. | gaben | 11,30 cm ³ N ₂ | (18 ^o , 728 mm) |
| 0,1297 gr Subst. | gaben | 11,95 cm ³ N ₂ | (17,5 ^o , 729 mm) |
| C ₃₂ H ₂₆ N ₄ O ₅ | Ber. | C 70,30 | H 4,80 N 10,26% |
| 1 Dimethylketen | | | |
| + | | | |
| 4 Phenylisocyanat | Gef. „ | 70,22; 70,40 | „ 4,73; 4,84 „ 10,34; 10,38% |

¹) In ganz verdünnter Lösung tritt fast nur Polymerisation der Komponenten für sich ein, es bildet sich hochpolymeres Ketten und Triphenyl-isocyanurat.

²) Phenyl-isocyanat polymerisiert sich bei Zusatz von Trimethylamin analog wie mit Triäthyl-phosphin.

Verbindung aus 2 Mol. Dimethylketen + 3 Mol. Phenyl-isocyanat.

Dieser farblose, amorphe Körper ist in Aceton und Chloroform leicht löslich, in Benzol, Toluol und Essigester schwer, unlöslich in Petroläther, Äther und Alkohol. Die Lösungen sind dünn viskos und im Ultramikroskop lassen sich nur undeutlich Teilchen erkennen. Beim Eindunsten der Lösung erhält man amorphe, zähe Massen, beim Ausfällen dagegen weisse Pulver, hauptsächlich dann, wenn man die Acetonlösung unter Rühren in feinem Strahl in eine Alkohollösung einlaufen lässt. Beim Erhitzen auf 210° zersetzt sich das Produkt und spaltet sich dabei in die Komponenten.

| | | |
|---|---|---------------------------|
| | 0,1165 gr Subst. gaben 0,2990 gr CO ₂ und 0,0606 gr H ₂ O | |
| | 0,1058 gr Subst. gaben 0,2707 gr CO ₂ und 0,0564 gr H ₂ O | |
| | 0,2279 gr Subst. gaben 0,5905 gr CO ₂ und 0,1181 gr H ₂ O | |
| | 0,1877 gr Subst. gaben 0,4820 gr CO ₂ und 0,0974 gr H ₂ O | |
| | 0,1790 gr Subst. gaben 13,25 cm ³ N ₂ (16°, 724 mm) | |
| | 0,1594 gr Subst. gaben 12,20 cm ³ N ₂ (16°, 720 mm) | |
| | 0,2486 gr Subst. gaben 18,75 cm ³ N ₂ (26°, 730 mm) | |
| C ₂₉ H ₂₇ O ₅ N ₃ | Ber. C 70,01 | H 5,43% |
| 2 Dimethylketen | | |
| + | | |
| 3 Phenylisocyanat | Gef. „ 70,01; 69,80; 70,11; 70,04 | „ 5,82; 5,91; 5,89; 5,80% |
| | C ₂₉ H ₂₇ O ₅ N ₃ | Ber. N 8,45% |
| 2 Dimethylketen | | |
| + | | |
| 3 Phenylisocyanat | Gef. „ 8,33; 8,57; 8,35% | |

Eine Molekulargewichtsbestimmung konnte nur in Chloroform nach der Siedepunktmethode ausgeführt werden, da in kaltem Benzol die Substanz zu wenig löslich ist.

0,1705 gr Subst. in 15,55 gr Chloroform $\Delta = 0,015^{\circ}$

0,1926 gr Subst. in 15,55 gr Chloroform $\Delta = 0,017^{\circ}$

Ber. Mol.-Gew. 497

Gef. „ 2630; 2750

Danach liegt ein stark polymerisiertes Produkt vor; die erhaltene Siedepunkterhöhung kann natürlich von Verunreinigungen oder geringer Zersetzung herrühren.

Trotzdem Substanzen verschiedener Darstellungen übereinstimmende Analysenwerte gaben, wurde noch weiter eine grössere Substanzmenge fraktioniert gefällt und dann Analysen ausgeführt¹⁾. Eine etwas schwerer lösliche Fraktion, die einen Zersetzungspunkt von 210° zeigte, war etwas stickstoffreicher als die leichter lösliche Fraktion, die sich bei 205° zersetzte. In der Meinung, dass eventuell aus der niederen Fraktion sich eine Verbindung von 2 Mol. Dimethylketen + 3 Mol. Phenyl-isocyanat isolieren liesse, wurde die Fraktion II noch dreimal umgefällt, aber dabei keine Änderung des Stickstoffgehaltes erhalten; darnach ist die Verbindung ziemlich einheitlich zusammengesetzt.

¹⁾ Es gibt bei amorphen Substanzen kein genaues Kriterium für Reinheit und Einheitlichkeit, man muss deshalb fraktionierte Fällungen vornehmen und sehen, ob die erhaltenen Produkte die gleiche Zusammensetzung besitzen.

Zusammenstellung der Analysen:

| % | Fraktion I Zersetzungs- punkt 210° | Fraktion II Zersetzungs- punkt 205° | Fraktion IIa | IIb | IIc | Ber. für 2 Keten + 3 Iso- cyanat | Ber. für 3 Keten + 2 Iso- cyanat |
|---|--|---|--------------|------|------|---|---|
| C | 70,6 | 69,80 | — | — | — | 70,01 | 69,62 |
| H | 5,65 | 5,73 | — | — | — | 5,43 | 6,30 |
| N | 8,88 | 7,80 | 7,89 | 7,85 | 7,73 | 8,45 | 6,25 |

Verseifung:

6 gr von der Verbindung 2 Dimethylketen + 3 Phenyl-isocyanat mit einer Zusammensetzung 70,07% C, 5,84% H, 8,95% N wurden in 6,5 gr Benzol gelöst und mit einer Lösung von 2,8 gr Natriumalkoholat in 25 cm³ absolutem Alkohol, entsprechend 3,5 Molèkeln, bei gewöhnlicher Temperatur 1 Tag stehen gelassen. Darauf wurde Benzol und Alkohol abdestilliert; aus dem Rückstand konnten

Dimethyl-malon-anilidsäure¹⁾, Smp. 132—133°,

Phenyl-urethan, Smp. 50°, Sdp. 145° bei 11 mm,

Isobuttersäure-anilid, Smp. 103° aus Petroläther, und Kohlendioxyd gewonnen werden. Die Mischproben ergaben keine Schmelzpunktsdepressionen.

Verbindung aus 2 Mol. Dimethylketen + 2 Mol. Phenyl-isocyanat + 1 Mol. Kohlendioxyd.

Ein Körper dieser Zusammensetzung entsteht, wenn man eine ätherische Lösung von Dimethylketen und Phenyl-isocyanat bei Gegenwart von Kohlendioxyd polymerisiert. Die Verbindung wurde zur Analyse in Chloroform gelöst und mit Petroläther gefällt. Beim Erhitzen zerfällt sie in die Komponenten; nach Aussehen und Löslichkeit ist der Körper amorph und hochmolekular. In kaltem Benzol konnte keine Molekulargewichtsbestimmung ausgeführt werden, in Benzol in der Wärme tritt schon Zersetzung ein.

0,1126 gr Subst. gaben 0,2715 gr CO₂ und 0,0585 gr H₂O

0,1025 gr Subst. gaben 0,2475 gr CO₂ und 0,0524 gr H₂O

0,1183 gr Subst. gaben 7,55 cm³ N₂ (19°, 715 mm)

C₂₂H₂₂O₆N₂ (2 Mol. Phenylisocyanat + 2 Mol. Keten + 1 Mol. CO₂):

Ber. C 65,41 H 5,21 N 6,63%

Gef. „ 65,77; 65,88 „ 5,81; 5,72 „ 7,11%

Die Verbindung muss noch genauer auf Einheitlichkeit geprüft werden, ebenso ist noch ihre Spaltung zu untersuchen.

Verbindung aus 3 Mol. Dimethylketen + 2 Mol. α-Naphtyl-isocyanat.

Zu Dimethylketen, das durch Zersetzung von 10 gr Dimethylmalonsäure-anhydrid erhalten worden ist, wurde eine Lösung von 15 gr α-Naphtyl-isocyanat in 30 cm³ Äther zugesetzt und weiter zur

¹⁾ Dimethyl-malon-anilidsäure wurde aus Dimethyl-malonsäure-halbchlorid und Anilin hergestellt; vergleiche weiter die vorhergehende Mitteilung.

Polymerisation einige Tropfen einer 5-proz. Trimethylaminlösung; dabei tritt sofort Ausscheidung eines weissen, amorphen Niederschlages ein. Das Reaktionsprodukt (10 gr) wird mit Äther gewaschen und ist unlöslich in Petroläther, Äther und Alkohol, schwerlöslich in Aceton und Essigester, leichter in Chloroform, recht leicht in Benzol und Toluol. Zum Reinigen wird der Körper aus der Benzollösung mit Alkohol oder Äther abgeschieden. Man erhält so ein weisses Pulver, das bei 215° sinteret und sich bei ca. 250° in die Komponenten zersetzt. Die Lösungen sind in verdünntem Zustand schwach viskos und nur in konz. Zustand ziemlich dick viskos; beim Verdunsten erhält man celluloidähnliche Häute, während beim Ausfällen die Substanz als weisses Pulver gewonnen wird.

| | | | |
|---|---|--------------|---------------|
| | 0,1596 gr Subst. gaben 0,4355 gr CO ₂ und 0,0878 gr H ₂ O | | |
| | 0,1381 gr Subst. gaben 0,3624 gr CO ₂ und 0,0725 gr H ₂ O | | |
| | 0,1598 gr Subst. gaben 7,30 cm ³ N ₂ (18°, 720 mm) | | |
| | 0,1921 gr Subst. gaben 8,80 cm ³ N ₂ (17°, 725 mm) | | |
| C ₃₃ H ₃₂ N ₂ O ₅ | Ber. C 74,41 | H 5,88 | N 5,11% |
| 2 α -Naphthyl-isocyanat | | | |
| + | Gef. ,, 74,42; 74,26 | „ 6,17; 6,10 | „ 5,08; 5,14% |
| 3 Dimethylketen | | | |

Die Molekulargewichtsbestimmungen wurden sowohl in Benzol nach der Gefrierpunktmethode ausgeführt, wie in Chloroform nach der Siedepunktmethode. Die Werte sind nicht übereinstimmend, aber sie zeigen, dass ein Polymeres vorliegt.

| | |
|---|---|
| 0,2017 gr Subst. in 22,16 gr Benzol | $\Delta = 0,010^\circ$, Mol.-Gew. 4636 |
| 0,2542 gr Subst. in 16,55 gr Chloroform | $\Delta = 0,023^\circ$, „ 2400 |
| 0,2395 gr Subst. in 16,55 gr Chloroform | $\Delta = 0,021^\circ$, „ 2480 |

Verseifung:

4 gr Substanz in 50 cm³ Benzol wurden mit der berechneten Menge alkoholischer Natriumalkoholatlösung durch eintägiges Stehen bei Zimmertemperatur verseift und so neben Isobuttersäure und Kohlensäure 0,5 gr Dimethyl-malonsäure- α -naphthylamid vom Smp. 160—161° und 2,5 gr α -Naphthyl-urethan vom Smp. 80° erhalten. Zur Identifizierung der letztern Säure wurde sie aus Dimethyl-malonsäure-anilid und α -Naphthylamin in ätherischer Lösung hergestellt. Farblose Tafeln vom Smp. 160—161° aus verdünntem Alkohol.

| | |
|---|----------------------------|
| 0,2190 gr Subst. gaben 11,65 cm ³ N ₂ (16°, 727 mm) | |
| C ₁₃ H ₁₁ O ₃ N | Ber. N 6,11%; Gef. N 6,01% |

Verbindung aus 3 Mol. Dimethylketen + 2 Mol. *p*-Nitrophenyl-isocyanat.

Dimethylketen wird bei -80° mit einer konz. ätherischen Lösung von *p*-Nitrophenyl-isocyanat und weiter einigen Tropfen von Trimethylaminlösung versetzt. Die Kondensation ist hier sehr heftig und fast sofort beendet. Das ausgeschiedene Reaktionsprodukt wird mit Äther gewaschen; es ist ein amorphes Pulver, das in Aceton und Chloroform leicht, in Äther und Benzol schwer löslich ist, in Petroläther und Alkohol sich nicht löst. Zur Reinigung wird das Produkt mehrmals in Aceton

gelöst und mit Alkohol ausgefällt. Man erhält so ein gelblich-grünlisches, amorphes Pulver, das bei 145° zusammensintert und bei ca. 155° sich in die Komponenten zersetzt.

| | | | |
|--|--|--------------------------------|-----------------|
| 0,1349 gr Subst. | gaben 0,2868 gr CO ₂ | und 0,0600 gr H ₂ O | |
| 0,1484 gr Subst. | gaben 0,3145 gr CO ₂ | und 0,0667 gr H ₂ O | |
| 0,1623 gr Subst. | gaben 15,50 cm ³ N ₂ | (18°, 717 mm) | |
| 0,1320 gr Subst. | gaben 12,70 cm ³ N ₂ | (17°, 719 mm) | |
| C ₂₆ H ₂₆ O ₉ N ₄ | Ber. C 57,97 | H 4,87 | N 10,42% |
| 3 Dimethylketen | | | |
| + | Gef. „ 57,99; 57,80 | „ 4,97; 5,01 | „ 10,57; 10,71% |
| 2 Isoocyanat | | | |
| 0,2100 gr Subst. in 15,70 gr Chloroform $\Delta = 0,020^\circ$ | | | |
| Mol.-Gew. Gef. 2520 | | | |

Nach der Molekulargewichtsbestimmung ist das Produkt auch wieder polymerisiert.

Verseifung:

Das Anlagerungsprodukt wurde in der Kälte mit der berechneten Menge alkoholischem Kali verseift und beim Aufarbeiten wurden Isobuttersäure, Kohlensäure, p-Nitrophenyl-urethan vom Smp. 129° und Dimethyl-malonsäure-nitrophenylamid, das bei 156° unter Zersetzung schmilzt, erhalten. Das letztere Produkt wurde aus Dimethyl-malonsäure-halbchlorid und p-Nitroanilin synthetisch hergestellt; gelbliche Nadelchen aus Alkohol, die bei 156° unter Zersetzung schmelzen.

| | | |
|---|---|-----------------|
| 0,0730 gr Subst. | gaben 7,40 cm ³ N ₂ | (17,5°, 716 mm) |
| C ₁₁ H ₁₂ O ₅ N ₂ | Ber. N 11,23% | Gef. 11,12% |

Weitere Versuche.

p-Methoxy-phenyl-isocyanat kann merkwürdigerweise mit Dimethylketen bei Gegenwart von Trimethylamin nicht in Reaktion gebracht werden, es wird unverändert wieder zurückerhalten. Die Nitrogruppe erhöht also die Reaktionsfähigkeit des Phenylisocyanates, während die Methoxygruppe sie schwächt; die Einwirkung der Substituenten auf die Reaktionsfähigkeit ist danach gerade umgekehrt wie bei den Carbonylderivaten¹⁾.

Auffallenderweise setzt sich auch Methyl-isocyanat nicht mit Dimethylketen um.

Verbindungen aus 5 Mol. Dimethylketen und 2 Mol. Schwefelkohlenstoff.

Zu einer auf -80° gekühlten Lösung von Dimethylketen in Schwefelkohlenstoff werden einige Tropfen ätherische Trimethylaminlösung zugegeben; dabei tritt sofort Reaktion ein, die Lösung färbt sich tieforange und wird dickviskos. Das Reaktionsprodukt kann mit Petroläther und Alkohol ausgefällt werden; es ist ein orangefarbenes Pulver, das in Petroläther und Alkohol nicht löslich, in Äther schwer löslich ist, in Benzol, Toluol, Schwefelkohlenstoff, Chloroform und Aceton starkviskose Lösungen bildet. Das Produkt zersetzt sich bei 160°, aber nicht in glatter Weise, in Keten und Schwefelkohlenstoff; die Zersetzungsprodukte wurden nicht untersucht.

¹⁾ Vergl. H. Staudinger und Kon, A. 384, 62 (1911).

0,1794 gr Subst. gaben 0,3405 gr CO₂ und 0,0995 gr H₂O
 0,2300 gr Subst. gaben 0,4366 gr CO₂
 21,145 mgr Subst. gaben 39,795 mgr CO₂ und 11,620 mgr H₂O
 20,390 mgr Subst. gaben 38,225 mgr CO₂ und 11,015 mgr H₂O
 20,265 mgr Subst. gaben 37,715 mgr BaSO₄
 20,550 mgr Subst. gaben 38,165 mgr BaSO₄

C₂₂H₃₀O₅S₄ Ber. C 52,5 H 5,9 S 25,5%
 5 Mol. Keten Gef. ,, 51,77; 51,85; 51,3; 51,2 ,, 6,20; 6,12; 6,0 ,, 25,50; 25,45%
 + 2 Mol. CS₂

Auch hier ist nach den Molekulargewichtsbestimmungen ein polymerisiertes Produkt vorhanden, wie schon das Aussehen der Lösung zeigt.

0,2540 gr Subst. in 20,55 gr Benzol, Gefrierpunktserniedrigung 0,009°, Mol.-G. 6960.

In Chloroform wurde ebenfalls nur eine sehr geringe Erhöhung des Siedepunkts beobachtet.

Verbindung aus 4 Mol. Dimethylketen, 2 Mol. Schwefelkohlenstoff und 1 Mol. Kohlendioxyd.

Ein Körper ungefähr dieser Zusammensetzung wird erhalten, wenn man eine Schwefelkohlenstofflösung des Dimethylketens mit einer ätherischen Lösung von Trimethylamin bei Gegenwart von Kohlendioxyd behandelt. Das Produkt hat ungefähr dieselben Eigenschaften wie der vorige Körper, er wurde zur Reinigung in Chloroform gelöst und mit Äther gefällt.

0,1304 gr Subst. gaben 0,2291 gr CO₂ und 0,0579 gr H₂O
 0,1075 gr Subst. gaben 0,1899 gr CO₂ und 0,0518 gr H₂O
 0,2008 gr Subst. gaben 0,3790 gr BaSO₄

C₁₆H₂₄S₄O₆ (4 Mol. Keten + 2 Mol. CS₂ + 1 Mol. CO₂):

Ber. C 47,90 H 5,04 S 26,8%,

Gef. ,, 47,92; 48,13 ,, 4,96; 5,4 ,, 25,91%

In Chloroform wurden keine Siedepunktserhöhungen beobachtet.

Die Zersetzung wie die Spaltung dieses Körpers muss noch untersucht werden.

Verbindung aus 5 Mol. Dimethylketen + 2 Mol. Kohlenoxysulfid.

Dargestellt von H. Harder.

Eine Lösung von Dimethylketen und Kohlenoxysulfid wird mit Trimethylamin versetzt, dabei tritt heftige Reaktion ein, so dass ein Teil des Oxysulfids wegsiedet. Durch Zugabe von Lösungsmitteln kann die Heftigkeit der Reaktion gemildert werden. Das Reaktionsprodukt ist ein weissliches, amorphes Pulver, das in Benzol, Aceton und Chloroform leicht, in Äther schwer löslich, in Alkohol und Petroläther unlöslich ist. Zum Reinigen wird in Aceton gelöst und mit Alkohol gefällt; es sintert bei ca. 90° zusammen und zersetzt sich bei ca. 110°.

0,1829 gr Subst. gaben 0,3773 gr CO₂ und 0,1101 gr H₂O
 0,1892 gr Subst. gaben 0,3907 gr CO₂ und 0,1140 gr H₂O
 0,205 gr Subst. gaben 0,4250 gr CO₂ und 0,123 gr H₂O

| | | |
|---|-------------------------------|----------------------------------|
| 0,1916 gr Subst. gaben | 0,3930 gr CO ₂ und | 0,1062 gr H ₂ O |
| 0,1513 gr Subst. gaben | 0,3120 gr CO ₂ und | 0,0914 gr H ₂ O |
| 0,3082 gr Subst. gaben | 0,2985 gr BaSO ₄ | |
| 0,375 gr Subst. gaben | 0,3678 gr BaSO ₄ | |
| 0,2537 gr Subst. gaben | 0,2527 gr BaSO ₄ | |
| C ₂₂ H ₃₀ O ₇ S ₂ Ber. C 56,18; | | H 6,48% |
| Gef. „, 56,26; 56,36; 56,51; 56,24; 56,02 | | „, 6,77; 6,74; 6,72; 6,76; 6,20% |
| Ber. S 13,62% | | |
| Gef. „, 13,31; 13,44; 13,69% | | |

Nach Molekulargewichtsbestimmungen in Benzol ist das Produkt ebenfalls hochmolekular, es wurde beobachtet: 4852; 4830; 4733; 4588

Ber. für C₂₂H₃₀O₇S₂ Mol.-Gew. 442

Beim Erhitzen zersetzt sich das Produkt zum Teil unter Abspaltung von Keten, zum Teil tritt eine kompliziertere Zersetzung ein, die bis jetzt nicht untersucht wurde. Beim Verseifen mit alkoholischem Natron erhält man Dimethyl-malonsäure neben einer schwefelhaltigen Säure und schwefelhaltigen neutralen Produkten. Beim Erwärmen mit überschüssigem Anilin auf dem Wasserbad entwickelt sich Schwefelwasserstoff und es konnte Dimethyl-malonsäure-anilid, Smp. 201—202° statt 205°, nachgewiesen werden.

3. Hochmolekulare Polymerisationsprodukte des Dimethylketens

bearbeitet von **Fr. Felix**¹⁾, **P. Meyer**²⁾ und **H. Harder**³⁾.

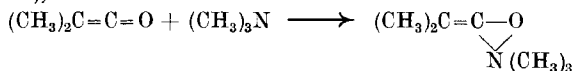
Niedermolekulare Polymerisationsprodukte des Dimethylketens sind bekannt; so z. B. das feste Tetramethyl-diketo-cyclobutan, das durch spontane Polymerisation des Dimethylketens entsteht. Weiter ist eine flüssige dimolekulare Verbindung unbekannter Konstitution als Nebenprodukt bei der Darstellung des Dimethylketens aus Bromisobuttersäure-bromid mit Zink erhalten worden. Es wurde beobachtet, dass Dimethylketen beim Behandeln mit Trimethylamin in ein kolloides Polymerisationsprodukt übergeht; dabei muss man natürlich unter Kohlendioxydausschluss arbeiten, um die Bildung der im ersten Abschnitt beschriebenen Kohlendioxydanlagerungsprodukte zu verhindern⁴⁾. Je nach den Bedingungen der Darstellung besitzen die Polymeren des Dimethylketens eine verschiedene Löslichkeit; es können entweder ganz unlösliche Polymere oder in Chloroform lösliche, in Äther unlösliche, und schliesslich auch solche, die in Äther löslich sind, erhalten werden. Die unlöslichen Produkte stellen zähe, hornartige Massen dar; die aus den Lösungen durch Alkohol ausgefällten sind amorphe Pulver.

¹⁾ Vergl. Diss. Zürich 1923.

²⁾ Vergl. Diss. Zürich 1922.

³⁾ Diplomarbeit 1924.

⁴⁾ Es wurde Dimethylketen auf Trimethylamin einwirken gelassen in der Absicht, die von *E. Wedekind* und *M. Miller* beschriebenen Keteniumverbindungen zu erhalten, B. 42, 1269 (1909), die aber auf diese Weise nicht entstehen.

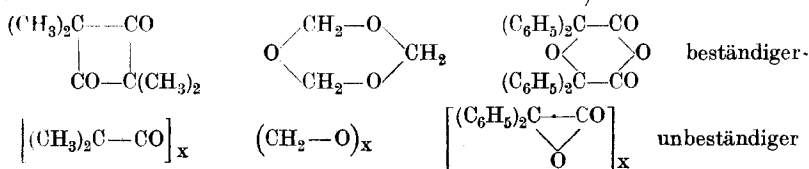


Beim Erhitzen dieser Polymeren tritt Entpolymerisation zu Dimethylketen ein. Ein genauer Zersetzungspunkt kann dabei nicht angegeben werden; der der unlöslichen Produkte liegt höher als der der löslichen und bei vorsichtigem Arbeiten tritt im ersten Fall Entpolymerisation ohne Schmelzen ein. Endlich sind die leichtlöslichen, tieferschmelzenden Produkte reaktionsfähiger als die schwerlöslichen.

Ähnliche Beobachtungen macht man auch bei dem Polyoxymethylen und vor allem bei den polymeren Ketenoxiden, den Autoxydationsprodukten des Diphenylketens¹⁾. Auch dort existieren verschiedene hochpolymere Verbindungen, die sich durch Schmelzpunkt, Reaktionsfähigkeit, ferner durch Löslichkeit unterscheiden; und immer beobachtet man, dass die tiefer schmelzenden Produkte leichter löslich und reaktionsfähiger sind als die höher schmelzenden. Man kann in allen Fällen annehmen, dass es sich um hochpolymere Stoffe von verschiedenem Polymerisationsgrad handelt und dass die physikalischen und chemischen Eigenschaften sich mit dem Grad der Polymerisation ändern.

Sehr genaue Molekulargewichtsbestimmungen könnten hier weiteren Aufschluss geben; die bisherigen Resultate zeigen nur, dass die Substanz kolloid in Lösung geht. Ob die Werte für die Molekulargewichte, die zwischen 2—5000 schwanken, richtig sind, können erst weitere Untersuchungen zeigen²⁾.

Es ist von Interesse, dass diese amorphen, hochmolekularen Polymerisationsprodukte in allen Fällen weniger stabil sind, sowohl in der Hitze, wie auch gegen Reagentien, als die kristallisierten Dimeren und Trimeren; so entpolymerisiert sich das Tetramethyl-cyclobutan-dion erst bei viel höherer Temperatur als die Poly-dimethylketene; das Trioxymethylen ist stabiler als das Poly-oxymethylen und endlich das Benzilid, ein dimolekulares Ketenoxyd, viel reaktionsträger als die Poly-diphenylketenoxys. Dies dürfte damit zusammenhängen, dass bei den Sechsringen, die in allen Fällen vorliegen, die Valenzen viel vollständiger abgesättigt sind als bei den Hochpolymeren, an deren Ende eventuell freie Valenzen anzunehmen sind³⁾.



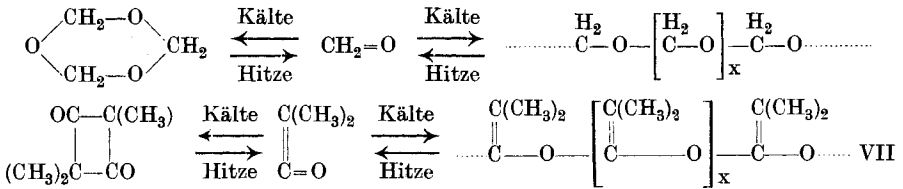
Die Bildung und der Zerfall der Poly-dimethylketene erinnert, wie gesagt, an die analogen Reaktionen bei Poly-oxymethylen, und wir

¹⁾ Vergl. *H. Staudinger*, „Die Ketene“, S. 49.

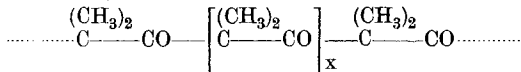
²⁾ Beim Cyclokautschuk sind in der Tat, nach Molekulargewichtsbestimmungen zu schliessen, die leichter löslichen Produkte weniger polymerisiert als die schwer löslichen. (Nach Versuchen von Hrn. Dipl. Ing.-Chem. *Widmer*.)

³⁾ Vergl. *H. Staudinger* und *M. Lüthy*, *Helv.* **8**, 41 (1925), über die Konstitution der Poly-oxymethylene.

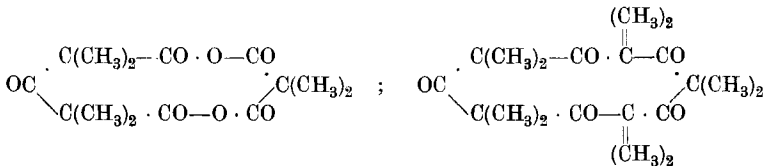
nahmen deshalb anfangs an, dass die Polymeren analog zu formulieren seien. Wir hatten dabei die Vorstellung, dass sich ein Ring schliessen kann, wenn die Polymerisation an der Äthylenbindung erfolgt, dass dagegen eine lange Kette entsteht, wenn die Carbonylgruppe durch Katalysatoren zur Polymerisation angeregt wird.



Die nähere Untersuchung ergab aber eine kompliziertere Sachlage. Bei Einwirkung von Ozon hätte ein Hochpolymeres der Formel VII bei der Spaltung quantitativ Aceton und Kohlendioxyd liefern müssen. Diese Produkte entstehen aber dabei nur in geringen Mengen. Weiter liess sich die Verbindung auch bei hohem Druck nicht, wie erwartet, zu einem hochpolymeren Isobuttersäure-aldehyd reduzieren. Schliesslich entsteht beim Behandeln mit konz. Salpetersäure oder konz. Salzsäure Dimethyl-malonsäure neben Isobuttersäure. Beim Verseifen mit alkoholischem Kali wurden Isobuttersäure, Dimethyl-malonsäure und Tetramethyl-aceton nachgewiesen; darnach stimmt die obige Formel sicher nicht, sondern es muss, ähnlich wie beim Tetramethyl-cyclobutandion, eine Polymerisation an der Äthylenbindung erfolgt sein. Man könnte nun annehmen, dass bei Gegenwart von Trimethylamin die Ringbildung nicht zustandkommt und dass sich eine lange Kette nach folgender Formel bildet:



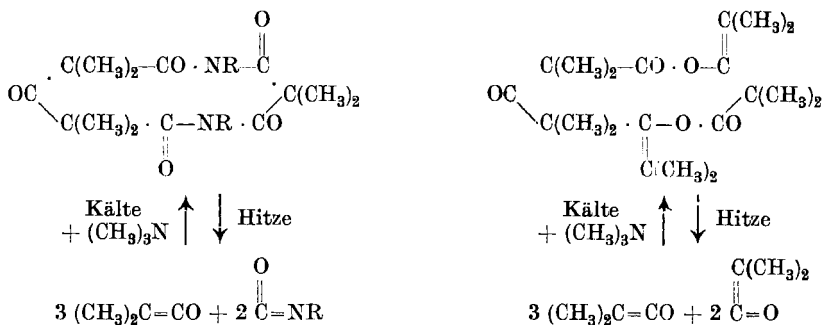
oder es könnte, wie bei den Kohlendioxyd- oder Isocyanat-additionsprodukten, ein Zehnring vorliegen.



Dann wäre allerdings nicht verständlich, warum in einem Fall ein molekular disperser, krystallisierter Körper, im andern Fall ein Kolloid vorliegt, und es ist hier die gleiche Frage zu beantworten wie bei den Isocyanatprodukten.

Beide Formeln erscheinen aber nicht wahrscheinlich, weil diese Ketenspolymeren ungesättigt sind und bei der Ozonisation eine geringe Menge Aceton liefern. Man könnte denken, dass die Analogie im Ver-

halten mit den Isocyanatprodukten auch im Bau zum Ausdruck kommt und es könnten sich z. B. 3 Mol. Keten mit der Äthylenbindung an die Carbonylgruppe zweier anderer Dimethylketenmolekeln aneinander-gelagert haben. Natürlich kann die Zusammensetzung noch eine kompliziertere sein, z. B. entsprechend der der Schwefelkohlenstoff-additionsprodukte. Nach folgender Formel wären Bildung und Zerfall beider Ringsysteme ganz analog und auch die Bildung der genannten Spaltprodukte könnte damit erklärt werden.



Ein weiteres Eindringen in die Konstitution der Grundmolekel des Kolloids ist hier zum Unterschied von den Isocyanatprodukten recht schwierig.

Es sei noch angeführt, dass auch aus dem einfachen Keten neben dem dimolekularen Di-cyclobutan-dion ein höhermolekulares Polymerisationsprodukt erhalten werden kann, und zwar scheidet sich dieses als gallertiger Niederschlag aus, wenn man Keten in Acetonlösung stehen lässt. Das Produkt ist in organischen Lösungsmitteln unlöslich, in Campher nach der *Rast'schen* Methode 4-fach molekular. Dieses Polymere, dessen genaue Untersuchung noch aussteht, würde gewissermassen einen Übergang von den krystallisierten, molekulardispersen, dimolekularen Ketenen, den Cyclobutan-dionderivaten, zu den höhermolekularen, kolloiddispersen Poly-dimethylketenen darstellen. Die genaue Untersuchung aller dieser Polymeren dürfte ev. weiteren Aufschluss über die Frage der Konstitution hochpolymerer Verbindungen liefern.

Experimenteller Teil.

Darstellung des Tetramethyl-cyclobutan-dions.

Trockenes Dimethyl-malonsäure-anhydrid wird im Bombenrohr 1 Stunde auf ca. 120° erhitzt. Der Rohrinhalt ist fest und besteht aus fast reinem Cyclobutan-dionderivat, neben etwas Isobuttersäure und öligem Substanz. Durch Umkrystallisieren lässt sich das Polymere leicht reinigen und wird in 80—90% Ausbeute erhalten. Natürlich können hier nicht zu grosse Mengen auf einmal verarbeitet werden, weil sonst der Kohlendioxyddruck im Bombenrohr zu gross wird.

Poly-dimethylketen.

Zur Darstellung dieses Polymeren muss das Dimethylketen durch Destillation im Vakuum unter Durchleiten von Wasserstoff sorgfältig von Kohlendioxyd befreit werden, da sonst bei der Polymerisation mittelst Trimethylamin die im ersten Abschnitt beschriebenen Kohlendioxydanlagerungsprodukte entstehen. Die Polymerisation kann durch Trimethylamin oder Pyridin¹⁾ eingeleitet werden, in der Regel wurde mit Trimethylamin²⁾ gearbeitet.

1. Reines Dimethylketen wird auch bei -80° bei Zusatz von 1 Tropfen Trimethylamin in fast explosionsartig verlaufender Reaktion polymerisiert. Es wurden deshalb Spuren von Trimethylamin mit Wasserstoff in das gekühlte Keten eingeleitet; auch da trat noch heftige Reaktion ein und das Polymere schied sich als harte, glasartige Masse aus. Dieses Produkt ist nur wenig löslich, z. B. in heissem Chloroform, Benzol, Pyridin schwer löslich, in Äther fast, in Petroläther, Methylalkohol ganz unlöslich. Der Zersetzungspunkt des weissen, durch Auswaschen mit Äther gereinigten Produktes liegt zwischen $180-190^{\circ}$. Bei einigen Polymerisationsversuchen von Keten in konz. Petrolätherlösung wurden Polymere erhalten, die völlig unlöslich waren und sich auch in Chloroform nicht lösten; der Zersetzungspunkt dieser Produkte liegt über 200° .

0,1931 gr Subst. gaben 0,4852 gr CO_2 und 0,1501 gr H_2O

| | | |
|--------------------------------|--------------|---------|
| $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}$ | Ber. C 68,53 | H 8,63% |
| | Gef. „ 68,55 | „ 8,68% |

2. Wenn man reines Keten bei -20° in derselben Weise durch Trimethylamin polymerisiert, so erhält man ein analoges Produkt; dasselbe ist aber etwas löslicher in Äther als das bei -80° hergestellte. Der Zersetzungspunkt liegt bei 180° .

3. Setzt man zu einer ca. 20-prozentigen Lösung von Dimethylketen in Petroläther eine Spur von Trimethylamin zu, am besten derart, dass man Trimethylamin mit dem Wasserstoff einleitet, so tritt trotz der Verdünnung noch eine lebhaftere Reaktion ein; die gelbe Lösung entfärbt sich und erstarrt zu einer weissen Masse. Beim Erwärmen löst sich ein Teil des Produktes in Petroläther, nach Absaugen des Lösungsmittels bleibt ein flockiges Pulver zurück. Dieses Produkt ist in Äther und Chloroform leicht löslich, etwas schwerer in Benzol und Petroläther und nur schwer in Methylalkohol; der Zersetzungspunkt liegt weit tiefer, zwischen $110-150^{\circ}$. Zum Reinigen wurde das Produkt in Äther gelöst und mit Methylalkohol ausgefällt.

0,1102 gr Subst. gaben 0,2781 gr CO_2 und 0,0812 gr H_2O

| | | |
|--------------------------------|--------------|---------|
| $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}$ | Ber. C 68,53 | H 8,63% |
| | Gef. „ 68,83 | „ 8,25% |

¹⁾ Bei der Einwirkung von Pyridin auf Dimethylketen in ätherischer Lösung bilden sich die (A. 374, 1 (1910) beschriebenen Dimethylketenbasen. Die Polymerisation tritt nur bei geringem Zusatz von Pyridin zu reinem Dimethylketen ein.

²⁾ Welche Katalysatoren die Bildung des hochpolymeren Ketens herbeiführen, ist noch besonders zu untersuchen.

4. In ätherischer Lösung tritt die Polymerisation langsamer als in Petroläther ein. Eine 20-prozentige Lösung reagiert mit Trimethylamin nicht merkbar, entfärbt sich nur langsam, dabei wird die Lösung dickviskos, ohne dass in der Regel bei tiefer Temperatur Ausscheidung eines Polymeren erfolgt. Nach ca. 2 Stunden erhält man das hochpolymere Keten, das mit etwas Tetramethyl-cyclobutan-dion verunreinigt ist. Durch Auswaschen mit wenig Äther oder Petroläther kann es gereinigt werden; das Produkt ist in Äther, Chloroform, Benzol leicht löslich, etwa schwerer in Petroläther, es löst sich in Methylalkohol auch etwas auf. Es beginnt schon bei 100° zu sintern und schmilzt zwischen 140 bis 160° unter Zersetzung.

| | | |
|---------------------------------|-------------------------------|----------------------------|
| 0,1549 gr Subst. gaben | 0,3865 gr CO ₂ und | 0,1255 gr H ₂ O |
| 0,1847 gr Subst. gaben | 0,4627 gr CO ₂ und | 0,1414 gr H ₂ O |
| 0,1927 gr Subst. gaben | 0,4834 gr CO ₂ und | 0,1498 gr H ₂ O |
| C ₄ H ₆ O | Ber. C 68,53 | H 8,63% |
| | Gef. „ 68,07; 68,34; 68,44 | „ 9,06; 8,57; 8,70% |

Bei einer Reihe dieser Produkte wurden Molekulargewichtsbestimmungen vorgenommen, sowohl in Äther und Chloroform nach der Siedepunktmethode, wie in Benzol nach der Gefrierpunktmethode. Nach den Resultaten liegt in allen Fällen eine hochmolekulare Substanz vor. Diese Versuche müssen aber nochmals mit sorgfältig gereinigtem Material wiederholt werden und es ist zu untersuchen, ob hier nicht etwa die leichter löslichen Produkte ein tieferes Molekulargewicht haben als die schwerer löslichen¹⁾. Bei Vornahme der experimentellen Untersuchung wurden diese Gesichtspunkte noch nicht beachtet und die geringen Siedepunktserhöhungen, resp. Gefrierpunktserniedrigungen den Verunreinigungen der Substanz zugeschrieben. Allerdings ist die Reinigung dieser amorphen Substanzen recht schwierig und es bedarf grösserer Mengen, um darüber Gewissheit zu erlangen.

5. Schliesslich wurde noch Dimethylketen (ca. 6 gr) mit Wasserstoff in überschüssiges Trimethylamin (ca. 10 gr) geleitet, das auf -80° gekühlt war. Wir hofften, bei diesem Versuch keine Polymerisationsprodukte, sondern die von *Wedekind* und *M. Miller*²⁾ beschriebene Keteniumverbindung zu erhalten, aber auch hier tritt sofort nur Polymerisation ein und zwar ist die Dampftension des Trimethylamins immer noch so erheblich, dass schon das Keten beim Eindestillieren durch den Trimethylamindampf polymerisiert wird. Das Polymere löst sich in Äther nur teilweise, in Chloroform leicht auf; es zersetzt sich zwischen 170—190°.

6. Ein ganz unlösliches hochpolymeres Dimethylketen, das eine hornartige Masse darstellte, wurde einmal bei der Einwirkung von

¹⁾ Bei dem Cyclokauschuk wurde z. B. mittlerweile von Hrn. Dipl.-Ing.-Chem. *Widmer* beobachtet, dass die leichtlöslichen Produkte ein Molekulargewicht von 1500 bis 2000 haben, die schwerlöslichen von 6—7000, während ganz schwerlösliche Produkte kolloid sind.

²⁾ B. 42, 1269 (1909).

Cyclopentadien auf Dimethylketen bei -80° erhalten. In der Regel entsteht dabei durch Anlagerung das früher beschriebene Cyclobutanonderivat¹⁾. In einigen Fällen schied sich aber nach Zugabe des Cyclopentadiens eine celluloidartige Masse ab, die in allen Lösungsmitteln unlöslich war und sich über 200° zersetzte. Dieses Polymere wurde durch Auskochen mit Äther und Benzol gereinigt.

0,2851 gr Subst. gaben 0,7103 gr CO_2 und 0,2257 gr H_2O

0,2673 gr Subst. gaben 0,6655 gr CO_2 und 0,2147 gr H_2O

$\text{C}_4\text{H}_6\text{O}$ Ber. C 68,53 H 8,63%

Gef. „ 67,93; 67,91 „ 8,85, 8,98%

Für seine Darstellung können genaue Vorschriften nicht gegeben werden; in der Regel tritt die Anlagerung ein; wir versuchten, ob ev. ein Cyclopentadien-peroxyd die Polymerisation veranlasst habe, konnten aber auch durch Zusatz von autoxydiertem Cyclopentadien keine Polymerisation herbeiführen.

Verhalten der hochpolymeren Dimethylketene.

Beim Erhitzen entpolymerisieren sich die polymeren Produkte unter Abspaltung von Keten und zwar geht dies merkwürdigerweise um so glatter vor sich, je höher der Zersetzungspunkt des Produktes liegt; alsdann bleiben im Kölbchen kaum Rückstände, während bei den tiefer schmelzenden Produkten ausser Dimethylketen auch noch höher siedende Öle erhalten werden²⁾. Das abgespaltene Keten wurde in Anilin aufgefangen (Ausbeute 50—60% der Theorie); die Nebenprodukte, die bei der Entpolymerisation entstehen, sind noch nicht bekannt.

Mit Brom reagieren die löslichen Polymeren leicht, aber es war nicht möglich, die Menge des aufgenommenen Broms genauer zu bestimmen, da sehr bald neben der Bromaddition auch eine Substitution eintritt; ca. $\frac{1}{3}$ — $\frac{1}{2}$ Mol. Brom, auf eine Grundmolekel Dimethylketen berechnet, wird von dem Polymeren in Schwefelkohlenstofflösung aufgenommen.

Beim Erhitzen mit Anilin entsteht Isobuttersäure-anilid neben harzigen Produkten³⁾.

Mit konz. Salpetersäure tritt Reaktion ein; es bilden sich blaugefärbte Öle, also Nitroverbindungen, die bei weiterer Einwirkung verschwinden. Schliesslich bleibt nach dem vorsichtigen Abdampfen der Salpetersäure Dimethyl-malonsäure vom Smp. 181 — 182° und etwas Isobuttersäure zurück.

Mit Chlorwasserstoff in Äther bildet sich ebenfalls Isobuttersäure neben Dimethyl-malonsäure. Durch konz. wässrige Salzsäure

¹⁾ Helv. 7, 22 (1924).

²⁾ Danach ist es nicht ausgeschlossen, dass die tiefer schmelzenden Polymeren in geringem Masse verunreinigt sind, ev. durch Aufnahme von Wasser aus der Luft.

³⁾ Aus den unter Abschnitt 5 beschriebenen Isomeren konnte mit Anilin kein Isobuttersäure-anilid erhalten werden.

werden die leicht löslichen Ketene leicht verändert, die schwer löslichen dagegen nur sehr langsam angegriffen; gerade hier ist ein Unterschied in der Reaktionsfähigkeit leicht zu bemerken.

Versetzt man eine ätherische oder Benzollösung des polymeren Ketens mit alkoholischer Natronlauge und kocht 15 Stunden auf dem Wasserbad, so wird beim Aufarbeiten Tetramethyl-aceton vom Sdp. 121—123° erhalten, das durch Überführen in das bei 154—156° schmelzende Semicarbazon charakterisiert wurde¹⁾. Weiter bilden sich Isobuttersäure und Dimethyl-malonsäure und ferner geringe Mengen einer bei 120—121° schmelzenden Säure, deren Reindarstellung und Untersuchung noch aussteht.

Behandelt man eine Lösung von 2 gr des polymeren Ketens in 50 cm³ Chloroform während 12 Std. mit Ozon, so ist darnach an den Gefässwänden ein geringer Beschlag von Aceton-peroxyd bemerkbar. Das Ozonid wurde durch Kochen mit Wasser zersetzt, im Destillat etwas Aceton als p-Nitrophenylhydrazon identifiziert. Aus den nicht flüchtigen Anteilen konnte ein einheitliches Produkt nicht isoliert werden.

Schliesslich wurde versucht, das Polymere katalytisch zu hydrieren. Bei Gegenwart von Platin wird kein Wasserstoff aufgenommen. Beim Erhitzen mit Wasserstoff unter hohem Druck (60 Atm.) bei 200° bilden sich ölige Produkte, die nicht einheitlich waren und deren Untersuchung nicht weitergeführt wurde.

Poly-keten.

(Nach Versuchen von Hrn. Ernst Stirnemann).

Das Keten wurde nach der *Schmidlin*'schen Methode durch Überleiten von Acetondämpfen über Bimstein bei 650° hergestellt. In den gekühlten Vorlagen kondensiert sich eine Lösung von Keten in Aceton und nach 1- bis 2-tägigem Stehen dieser Lösung bei -80° scheidet sich aus der Acetonlösung ein voluminöser, gallertiger Niederschlag ab, der schwach bräunlich ist und nach dem Behandeln mit Lösungsmitteln als weisses Pulver erhalten wird. Die Substanz ist in allen Lösungsmitteln unlöslich und kann durch Auskochen mit Äther gereinigt werden; sie schmilzt unter Zersetzung bei ca. 53°.

| | |
|---------------------------------|--|
| 0,1129 gr Subst. | gaben 0,2301 gr CO ₂ und 0,0501 gr H ₂ O |
| 0,1202 gr Subst. | gaben 0,2518 gr CO ₂ und 0,0540 gr H ₂ O |
| C ₂ H ₂ O | Ber. C 57,14 H 4,80% |
| | Gef. „ 57,07; 57,15 „ 4,97; 5,03% |

Molekulargewichtsbestimmungen in Campher nach der *Rast*'schen Methode:

| | |
|-------------------------------------|---|
| 0,0966 gr Campher, 0,0025 gr Keten, | Gefrierpunktsern. 6,5°; Mol.Gew. 160 |
| 0,1043 gr Campher, 0,0036 gr Keten, | „ 8,3°; „ 165 |
| 0,1287 gr Campher, 0,0043 gr Keten, | „ 7,6°; „ 175 |
| 0,1161 gr Campher, 0,0038 gr Keten, | „ 7,75°; „ 169 |
| | Ber. für (C ₂ H ₂ O) ₄ = 168 ²⁾ |

¹⁾ Vergl. *H. Staudinger*, B. 44, 529 (1911).

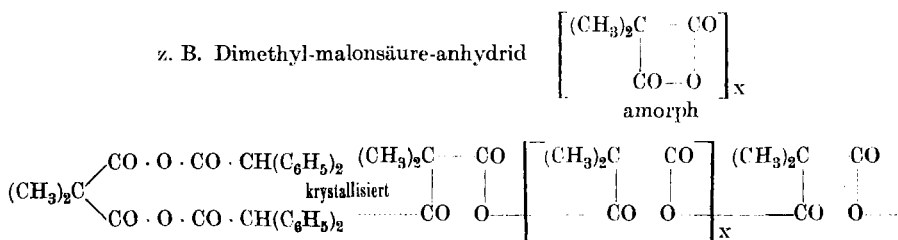
²⁾ Obwohl die Molekulargewichtsbestimmungen gute Übereinstimmung zeigen, sind die Werte unsicher; es kann geringe Zersetzung eintreten.

4. Ueber die Konstitution der hochpolymeren Additions- und Polymerisationsprodukte des Dimethylketens.

Vorstehend sind kristallisierte Produkte der Addition von Kohlendioxyd an Dimethylketen beschrieben worden, die normales Molekulargewicht besitzen; daneben amorphe, kolloidlösliche Produkte aus Isocyanaten, Schwefelkohlenstoff, Kohlenoxysulfid, zu denen die kolloiden Polymerisationsprodukte des Dimethylketens nach ihrem Aufbau in Beziehung stehen. Die Frage mag interessieren, warum die einen Verbindungen sich molekular dispers lösen, die andern Verbindungen Kolloide sind. Man könnte annehmen, dass die kolloidlöslichen Produkte ev. assoziiert sind, da infolge ihres komplizierteren Baues eine normale Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln nicht mehr vorhanden ist. Wir hätten dann gewissermassen das praktisch unlösliche Produkt in organischen Lösungsmitteln suspendiert. Es läge dann ein lyophobes Kolloid vor. Diese Verbindungen zeigen aber den Charakter von lyophilen Kolloiden; sie lösen sich gerade in den Lösungsmitteln, in denen sie sich als niedermolekulare Verbindungen molekular dispers hätten lösen müssen.

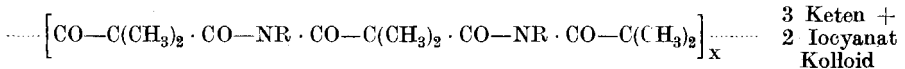
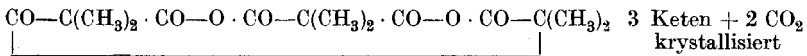
Es sind nun eine Reihe von organischen Verbindungen bekannt, die man nach ihren chemischen Eigenschaften als niedermolekulare Ringkörper formulieren muss. Die physikalischen Eigenschaften der Produkte, ihre Unlöslichkeit oder kolloide Löslichkeit deutet aber daraufhin, dass sie komplizierter gebaut sind, sie werden deshalb als hochpolymer bezeichnet. Hierher gehört z. B. das im ersten Abschnitt erwähnte Dimethyl-malonsäure-anhydrid, das wie das Bernsteinsäure-anhydrid leichtlöslich sein sollte, das aber unlöslich ist und nur in einigen organischen Lösungsmitteln aufquillt. Ähnlich ist es aber auch bei dem Adipinsäure-anhydrid der Fall, bei den Poly-glykoliden und Poly-salicyliden, endlich den Poly-ketenoxyden¹⁾.

In allen diesen Fällen kann man nun annehmen, dass infolge der Spannung die Ringbildung nicht zustandekommt und dass deshalb der hochpolymere Körper durch Aneinanderlagern einer grossen Zahl von Molekeln entsteht. Diese Produkte wurden nach einem frühern Vorschlag in folgender Weise formuliert:



¹⁾ Vergl. *Staudinger*, „Die Ketene“ S. 49.

Man kann nun diese Anschauung auf die hochmolekularen Dimethylketenadditions- und Polymerisationsprodukte übertragen, also annehmen, dass hier ein ähnliches Zusammenlagerungsprinzip der Bausteine besteht wie bei dem Kohlendioxydderivat. Während aber bei diesem sich der Ring schliesst, erfolgt der Ringschluss — ev. infolge von Spannungsverhältnissen — dort nicht, und deshalb lagern sich die einzelnen Grundmolekeln zu einer langen Kette, zu den Kolloidmolekeln, zusammen. Bei dieser Erklärung ist nur auffallend, dass die einzelnen Grundmolekeln regelmässig und nicht in der verschiedenartigsten Weise zu diesen langen Ketten zusammentreten.



Die Bildung der Kolloidmolekeln ist durch eine andere Art der Polymerisation nicht zu erklären, denn z. B. Phenyl-isocyanatkörper sind nichts anderes als Säure-anilinderivate und bei solchen treten Polymerisationen sekundärer Art nicht ein. Man könnte noch an ein Verketteten der einzelnen grösseren Ringsysteme denken; aber auch eine solche Auffassung entspricht nicht der Beobachtung, denn dann sollten Ketten von 2, 3 und 4 Gliedern neben sehr langen Ketten vorhanden sein.

Eine endgültige Konstitutionsaufklärung der beschriebenen Verbindungen ist deshalb von Interesse, weil sie neue Gesichtspunkte über die Konstitution der Polysaccharide und Eiweisskörper bringen kann: In beiden Körperklassen haben wir kolloide Verbindungen, die nach neueren Auffassungen von *Hess*¹⁾, *Karrer*²⁾ und *Pringsheim*³⁾ über die Polysaccharide, von *Abderhalden*⁴⁾ über die Eiweisskörper als Assoziationsprodukte relativ einfacher Ringkomplexe aufzufassen sind. Die Frage ist aber hier, wie bei den Ketenderivaten, ob Assoziation oder Polymerisation erfolgt.

Unter Assoziation müssen Kräfte verstanden werden, die mehr mit den krystallbildenden Kräften in Parallele zu setzen sind, also Kräfte, die z. B. in den Seifenlösungen die Seifenionen und urdissoziierte Seife zu einem Komplex zusammenhalten. Solche assoziierten Stoffe können bei geeigneter Wahl eines Lösungsmittels molekulardispers gelöst werden; ebenso kann dies bei ihren Derivaten der Fall sein, z. B. bei den Seifen die Fettsäure-ester. Die molekulardispersen Lösungen lassen sich umgekehrt wieder leicht in die kolloiden Lösungen verwandeln, aus den Fettsäure-estern die Seifen regenerieren.

¹⁾ Vergl. *Hess*, A. **435**, 1 (1924).

²⁾ Vergl. *Karrer*, Z. angew. Ch. **35**, 85 (1922).

³⁾ Vergl. *Pringsheim*, Die Polysaccharide, Verlag *Springer*.

⁴⁾ Vergl. *Abderhalden*, Naturwissenschaften **1924**, 716.

Bei einer Polymerisation sind die einzelnen Grundmolekeln chemisch gebunden und ist so die Kolloidmolekel, die Makro-Molekel, entstanden. Durch Änderung des Lösungsmittels kann keine molekular-disperse Lösung erreicht werden, vielmehr haben wir kolloiddisperse Lösungen in solchen Solventien, in denen sich die Grundmolekel als monomolekularer Körper molekulardispers lösen sollte, also typisch lyophile Lösungen. Molekulardisperse Verteilung erhält man hier erst durch chemische Veränderung, nach dem Abbau; dabei sind die Vorgänge nicht reversibel, die Kolloide sind aus der molekulardispersen Verteilung nicht ohne neue Synthese, also neue Polymerisation, herzustellen.

Bei den kolloiden Ketenadditionsprodukten und den Poly-dimethylketenen wie bei den Polysacchariden und Eiweisskörpern trifft letzteres zu und es ist interessant, dass man in beiden Fällen durch chemische Untersuchung eine relativ einfache Grundmolekel feststellen kann, deren Übergang zur Kolloidmolekel heute noch nicht einwandfrei zu erklären ist.

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

Über die elektrochemische Oxydation von Anethol und Isoeugenol

von **Fr. Fichter** und **Arnold Christen**.

(28. III. 25.)

1. Bisherige Arbeiten über elektrochemische Vanillindarstellung.

Aus der Zeit der ersten Begeisterung über die elektrochemische Durchführung präparativer Aufgaben stammt ein Patent¹⁾ von Dr. *F. von Heyden's* Nachfolger zur Darstellung von Vanillin durch elektrolytische Oxydation, wobei eine Lösung von Isoeugenol in überschüssiger Natronlauge zur Anwendung kommt. Beim Nacharbeiten des Patents unter Benützung von Bleidioxidanoden fanden wir, dass die angegebene Temperatur von 60° völlig ungeeignet ist; nur durch Herabsetzen derselben bis auf 0—12° gelingt es überhaupt, Vanillin zu erhalten. Der Erfolg ist aber auch unter diesen Umständen mangelhaft; im günstigsten Fall wurden etwa 14% Stoffausbeuten erzielt. Neben Vanillin entstehen reichliche Mengen eines harzartigen, schwer definierbaren Stoffes oder Stoffgemisches; bei höherer Temperatur ist dies das einzige Produkt, so dass *Alexander Lowy* und *Catherine M. Moore*²⁾ bei einer ähnlichen Nachprüfung zu dem — wohl zu schroffen — Urteil

¹⁾ D. R. P. 92 007 v. 17. I. 1895; Frdl. 4, 1279, erloschen Mai 1900.

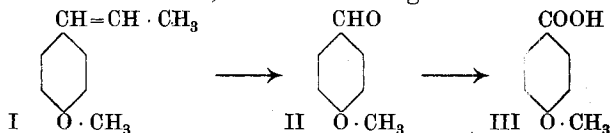
²⁾ Tr. Am. Electrochem. Soc. 42, 273 (1922).

kamen, es sei unmöglich, nach den Angaben des Patents mehr als nur Spuren von Vanillin zu gewinnen.

Wir haben es nun unternommen, die Ursachen des Misserfolgs der Patentangaben zu ergründen und die Bedingungen einer regelmässigen elektrochemischen Oxydation des Isoeugenols zu ermitteln.

2. Elektrochemische Oxydation von Anethol.

Wir prüften zunächst am Beispiel des Anethols I die Möglichkeit einer glatten anodischen Oxydation der Propenylseitenkette. Man gelangt hierbei in der Tat ohne weitere Komplikationen zu Anisaldehyd II und Anissäure III, wenn man folgendermassen verfährt:



12,3 gr Anethol werden in einer Lösung von 60 gr Glaubersalz in 400 cm³ Wasser durch ein kräftiges Rührwerk fein verteilt und in einem voroxydierten, als Anode dienenden Bleigefäss mit 0,001 bis 0,002 Amp./cm² Stromdichte und mit der berechneten Strommenge (802 Amp.-Min.) bei 20° elektrolysiert; Kathode ist der Bleirührer, ein Diaphragma ist unnötig. Am Schluss des Versuchs wird die Lösung alkalisch gemacht, um die Anissäure zu binden, und mit Äther der Aldehyd und das unangegriffene Anethol herausgeholt. Der Anisaldehyd wurde in Form der Bisulfidverbindung (10,38 gr) isoliert; dies entspricht 52% Stoffausbeute bzw. 52% Stromausbeute. An Anissäure wurden 3,21 gr erhalten, entsprechend 25,4% Stoffausbeute bzw. 33,9% Stromausbeute. Als Nebenreaktionen kommen in Betracht die Abspaltung von Methyl aus der Methoxylgruppe, die unter gleichzeitigem Eintritt einer weiteren Hydroxylgruppe in den Kern zu einer nicht rein isolierten Substanz führt, welche die Reaktionen der Brenzcatechinabkömmlinge zeigt; ferner beobachteten wir bei der Destillation des zurückgewonnenen Anethols das Vorhandensein hochsiedender indifferentere Stoffe.

Der ziemlich glatte Verlauf dieser elektrochemischen Oxydation ist begünstigt durch die p-Stellung von Propenyl und Methoxyl und durch die rein chemische Wirkung des Bleidioxids auf Anethol, die sich allerdings sehr langsam, aber in derselben Richtung vollzieht. Indess lassen sich die Oxydationsbedingungen in weitem Bereich variieren, ohne dass wenigstens am qualitativen Ergebnis etwas geändert würde: statt Bleidioxidanoden können solche aus Graphit, aus Platin, aus Nickel dienen, statt Natriumsulfatlösung können Soda, Natriumbicarbonat oder Mischungen dieser mit Natriumsulfat angewandt werden, ja sogar Natronlauge, oder andrerseits verdünnte Schwefelsäure. Je saurer der Elektrolyt, desto grösser die Neigung zur Entmethylierung und Bildung des Brenzcatechinderivats; je alkalischer,

desto reichlicher die Erzeugung von Anissäure. Alle Versuche zeigen übereinstimmend, dass grundsätzlich einer glatten elektrochemischen Oxydation der Propenylgruppe nichts im Wege steht, vorausgesetzt, dass die übrigen Substituenten im Kern keine Schwierigkeiten schaffen. Ein Fall, bei welchem die letztere Verwicklung in hohem Mass stört, ist das Isosafrol, wo an der Anode, sobald saure Reaktion eintritt, die Methylengruppe herausgeworfen wird¹⁾.

3. Elektrochemische Oxydation von Methyl-iso Eugenol.

Betrachtet man den Misserfolg bei der Nachprüfung des D.R.P. 92002 vom letzterwähnten Gesichtspunkt aus, so wird man im freien Phenolhydroxyl des Isoeugenols IV den Umstand suchen, der die tiefgreifende Oxydation unter Bildung brauner, harzähnlicher Stoffe verschuldet. In der Tat verläuft die anodische Oxydation ebenso glatt wie mit Anethol, wenn man vom Methyl-iso Eugenol V ausgeht.



17,8 gr Methyl-iso Eugenol (0,1 Mol.), dargestellt aus Isoeugenol mit Dimethylsulfat²⁾, Sdp. 147—149° unter 17 mm Druck, werden in 500 cm³ 2-proz. Kalilauge durch kräftiges Rühren suspendiert und bei 70—80° im voroxydierten Bleigefäss mit 0,0035 Amp./cm² und mit 114% der berechneten Strommenge oxydiert, wobei die Kathode in einem Diaphragma eingeschlossen bleibt. Erhalten wurden 11,3 gr der Natriumbisulfidverbindung des Methyl-vanillins und 1,3 gr Veratrumsäure neben 7,8 gr unangegriffenem Methyl-iso Eugenol, oder also Stoffausbeuten von 77,8% an Aldehyd und 12,7% an Säure (bezogen auf das angegriffene Methyl-iso Eugenol) und eine Stromausbeute von 47%. Die Harzbildung war gering.

4. Elektrochemische Oxydation von Propyl-guajakol.

Haben wir im vorigen Abschnitt gesehen, dass die Propenylseitenkette des Isoeugenols ganz glatt reagiert, sobald das Phenolhydroxyl verstopft ist, so wollten wir nun ergründen, worin denn die vom Hydroxyl veranlasste Verwicklung der Oxydation besteht. Zu diesem Zweck wählten wir das Produkt der Hydrierung des Isoeugenols, das Propyl-guajakol VI, wo die Seitenkette infolge der Sättigung widerstandsfähig geworden ist.

185 gr Isoeugenol wurden in 3000 cm³ 50-proz. Alkohol und 300 cm³ Essigester gelöst, mit 80 gr Nickelkatalysator nach *H. Rupe*³⁾ versetzt und mit Wasserstoff ge-

¹⁾ Einzelheiten dieser und der andern Versuche siehe *Arnold Christen*, Diss. Basel 1924.

²⁾ Vgl. *L. Francesconi* und *E. Puzeddu*, G. **39**, I, 202 (1909); *B. D. W. Luff*, *W. H. Perkin*, *R. Robinson*, Soc. **97**, 1131 (1910).

³⁾ Wir möchten *Hrn. Prof. Dr. H. Rupe* für seine ausgezeichneten Ratschläge und seinem Assistenten *Dr. F. Becherer* für die aufopfernde Hilfe bei der Durchführung dieser Hydrierung aufs beste danken.

schüttelt. In $2\frac{3}{4}$ Stunden waren 94,4% der berechneten Wasserstoffmenge verschluckt. Nach dem Verjagen von Alkohol und Essigester wurde das Reduktionsprodukt mit Äther herausgeholt und im Vakuum destilliert; erhalten wurden 175 gr reines Propyl-guajakol, Sdp. 128—130° (13 mm). Isoeugenol siedet unter 13 mm bei 140—142°, von ihm wurde nichts mehr gefunden¹⁾.

0,2127 gr Subst. gaben 0,5655 gr CO₂ und 0,1553 gr H₂O

0,3773 gr Subst. gaben 0,9994 gr CO₂ und 0,2865 gr H₂O

C₁₀H₁₄O₂ Ber. C 72,24 H 8,49%

Gef. „ 72,50; 72,24 „ 8,17; 8,43%

8,3 gr Dihydro-iseoeugenol (Propyl-guajakol) wurden bei 40—50° in 500 cm³ 10-proz. Natriumbicarbonatlösung emulgiert und bei 0,003 Amp./cm² Stromdichte mit 18 Amp.-Std. an Bleisuperoxydanode oxydiert. Die Produkte werden am Schluss durch Destillation im Vakuum aufgearbeitet, und ergaben dabei neben ziemlich viel harzartigen, teilweise überhaupt nicht destillierbaren Substanzen eine krystallinisch erstarrende Fraktion, die, aus Alkohol umkrystallisiert, perlmutterglänzende Blättchen vom Smp. 152° lieferte.

0,1978 gr Subst. gaben 0,5283 gr CO₂ und 0,1400 gr H₂O

0,1734 gr Subst. gaben 0,4618 gr CO₂ und 0,1234 gr H₂O

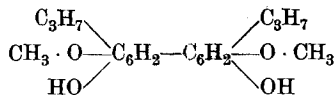
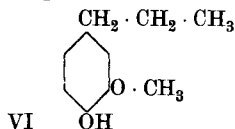
0,1500 gr Subst. gaben nach Zeisel 0,2100 gr AgJ

0,1738 gr Subst. gaben nach Zeisel 0,2440 gr AgJ

C₂₀H₂₆O₄ Ber. C 72,68 H 7,94 CH₃O 18,78%

Gef. „ 72,84; 72,63 „ 7,86; 7,90 „ 18,49; 18,55%

Den Analysen nach liegt ein Di-propylguajakol VII vor, entstanden durch Kernverknüpfung, wobei der Ort der Verknüpfung einstweilen nicht experimentell bestimmt wurde.



Das Di-propylguajakol besitzt nur schwach sauren Charakter; es löst sich in verdünnter Kalilauge beim Erwärmen etwas auf und fällt aus dem Filtrat beim Ansäuern wieder aus. Mit Natriumhydroxyd erzielt man kaum eine sichtbare Auflösung, im Gegenteil scheint Natronlauge das Natriumsalz unlöslich abzuscheiden. Eine alkoholische Lösung des Di-propyl-guajakols gibt mit sehr verdünnter alkoholischer Ferrichloridlösung eine schöne Blaufärbung.

Die Bildung von Di-propylguajakol bei der elektrochemischen Oxydation von Propyl-guajakol zeigt deutlich, dass das Phenolhydroxyl des Propyl-guajakols und des Isoeugenols den Verlauf der Oxydation beherrscht und ihn in die bekannten, an den einfachen Phenolen vielfach²⁾ studierten Bahnen lenkt, wobei nicht nur Diphenylderivate,

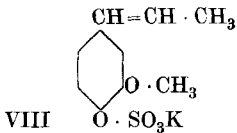
¹⁾ Bezüglich dieser Hydrierung vgl. *H. Fournier*, Bl. [4] 7, 23 (1910); *Wl. Ipatiew*, B. 46, 3589 (1913); *A. R. Albright*, Am. Soc. 36, 2188 (1915); *J. Kurosawa*, B. 48, 1603 (1915); *A. Brochet* und *M. Bauer*, Bl. [4] 17, 50 (1915).

²⁾ Vgl. *Fr. Fichter* und *Jacques Meyer*, Helv. 8, 79 (1925); *Fr. Fichter*, Tr. Am. Electrochem. Soc. 45, 115 (1924).

sondern auch Körper mit noch höherem Molekulargewicht entstehen, die als sogenannte „Harze“ bei der Aufarbeitung allerhand Schwierigkeiten bereiten. Will man also überhaupt mit Erfolg vom Isoeugenol zum Vanillin kommen, so muss das Phenolhydroxyl während der Oxydation ausgeschaltet werden.

5. Elektrochemische Oxydation von Isoeugenol-schwefelsaurem Kalium.

A. Verley¹⁾ hat einen sauren Schwefelsäure-ester des Isoeugenols VIII für die Oxydation mit Ozon benützt; solche Körper haben den Vorzug, wasserlösliche Alkalisalze zu bilden und durch Verseifung leicht wieder in die zugrunde liegenden Phenole umwandelbar zu sein, Vorzüge, die auch für die elektrochemische Oxydation von grösstem Werte sind.



20 gr Isoeugenol-schwefelsaures Kalium, entsprechend 16,6 gr Isoeugenol, werden in 200 cm³ Wasser unter Zugabe von 20 gr Krystallsoda gelöst und an einer Bleidioxidanode mit 0,005 Amp./cm² und mit 12,4 (statt 11,4 ber.) Amp.-Std. oxydiert, während die Bleikathode in einer Tonzelle mit 10-proz. Sodalösung steckt. Der Sodagehalt des Anolyten muss im Verlauf des Versuchs kontrolliert und eventuell wieder ergänzt werden; zu stark alkalisch darf die Lösung nicht sein, weil sonst die Bildung von Säure an Stelle von Aldehyd in den Vordergrund tritt. Nach Beendigung der Elektrolyse wird mit verdünnter Schwefelsäure aufgeköcht, die Öle werden mit Äther extrahiert und das Vanillin mit Hilfe von Natriumbisulfidlösung isoliert. Es ergaben sich 4,5 gr Vanillin, 2,4 gr Vanillinsäure und 2,5 gr regeneriertes Isoeugenol nebst einer höher siedenden Ölfraction.

Die Stoffausbeuten belaufen sich auf 53,4% an Aldehyd und 25,7% an Säure; die gesamte Stromausbeute erreicht 63,2%. Mit dem beschriebenen Versuch ist für die Aufgabe der elektrochemischen Vanillindarstellung ein Weg gewiesen²⁾.

Für die Ausführung dieser Versuche hat uns die Kommission zum Aluminium-Fonds Neuhausen Mittel zur Verfügung gestellt, wofür wir den wärmsten Dank auch hier aussprechen möchten.

Basel, Anstalt für Anorganische Chemie.

¹⁾ Bl. [3] 25, 46 (1901).

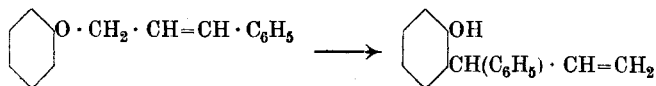
²⁾ Vgl. Schweiz. Patent 108 703 v.13. III.1924.

Notice sur la transposition des thiocyanates en sénévols

par O. Billeter.

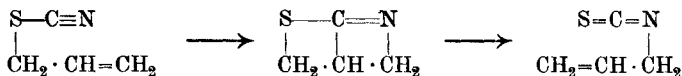
(9. IV. 25.)

Dans le No. 2 des „Berichte“ de cette année *L. Claisen et E. Tietze*¹⁾ publient les résultats d'une recherche „Über den Mechanismus der Umlagerung der Phenol-allyläther“ où ils démontrent que, dans le cas d'un alcoyle non saturé, l'atome de carbone par lequel ce radical se lie, ensuite de la transposition intramoléculaire, au noyau de benzène n'est pas le même que celui qui le liait à l'oxygène dans le phénolate. On a p. ex.



Cette communication m'engage à publier le résultat provisoire d'une recherche sur un sujet tout-à-fait analogue.

J'ai, il y a fort longtemps, conçu une hypothèse semblable concernant la transposition du thiocyanate d'allyle en sénévol. Je me représente celle-ci comme passant par un système intermédiaire conformément au schéma suivant:



D'après cette conception les thiocyanates de la formule générale $\text{CNS} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}=\text{CHR}$ devront fournir le sénévol d'un radical isomère: $\text{SCN} \cdot \text{CHR} \cdot \text{CH}=\text{CH}_2$.

Il y a bien des années *Mr. H. Rivier* a préparé, à l'effet de vérifier cette hypothèse, le thiocyanate de cinnamyle.



aiguilles incolores à odeur de persil, point de fusion 68,8°—68,9°. Il donne avec du sulphydrate de potassium alcoolique le mercaptan correspondant qui s'oxyde rapidement à l'air en le bisulfure ($\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}=\text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{S}$)₂, aiguilles incolores, point de fusion 89°.

Or ce thiocyanate ne se transpose pas en son sénévol. Chauffé à 150° il se décompose sans s'être transposé.

Ce résultat négatif n'infirme évidemment pas l'hypothèse du mécanisme de la transposition. Il est plutôt propre à la confirmer indirectement. En effet, si la transposition s'opérait uniquement par un échange des atomes du groupe CNS, de telle façon que l'atome

¹⁾ B. 58, 275 (1925).

d'azote se lierait au même atome de carbone qui avait porté le soufre, la non-transposition du thiocyanate de cinnamyle reste inexpliquée. On comprend par contre aisément la possibilité que le noyau de benzène que porte l'atome de carbone auquel, dans notre hypothèse, l'atome d'azote devrait se lier au cours de la transposition, oppose à cette liaison un empêchement stérique.

J'ai entrepris il y a plus d'une année l'étude de la transposition du thiocyanate de crotonyle, $\text{CNS} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}=\text{CH} \cdot \text{CH}_2$. Cette étude, interrompue par une longue maladie, est encore en cours.

Il a bien été obtenu, par l'action de l'acide azoteux sur l'amine résultant de la saponification du sénévol, un produit différent de l'alcool crotonylique; mais, abstraction faite de ce que la quantité disponible était insuffisante à un examen approfondi, le résultat ne serait pas concluant, puisqu'on sait que la transformation des amines primaires en alcools par l'acide azoteux peut comporter des transpositions.

J'espère être sous peu à même de communiquer d'autres résultats.

Neuchâtel, Laboratoire de chimie de l'Université.

Katalytische Hydrierung von Cyanverbindungen

von H. Rupe und F. Gisiger.

(4. V. 25).

Bei den bisher ausgeführten Untersuchungen über die katalytische Reduktion von Cyanverbindungen¹⁾ wurden alle möglichen Hydrierungsprodukte erhalten: Primäre und sekundäre Base, Aldim, Aldehyd und Schiff'sche Base. Da der Verlauf dieser Reduktion sich zunächst etwas willkürlich darstellte, so wurde jetzt eine Reihe von Arbeiten unternommen, die den Zweck hatten, festzustellen, welches Hydrierungsprodukt entsteht, wenn von einer bestimmten, gegebenen Klasse von Cyaniden ausgegangen wird. Eine Regel hat sich bisher schon herausgestellt, dass nämlich die rein aliphatischen Nitrile sowie die Verbindungen vom Typus Benzylcyanid bei der Reduktion fast ausschliesslich sekundäre Basen liefern. Wir untersuchten nun zunächst, welchen Einfluss die Einführung einer zweiten und einer dritten Phenylgruppe in die Molekel des Benzylcyanides ausübt.

Die Reduktion des Diphenyl-aceto-nitrils (I.) verlief langsam und unvollständig, das Hauptprodukt war hier die primäre Base, das unsymmetrische Diphenyl-äthylamin (II.) und nur eine sehr kleine Menge der sekundären Base (III.) konnte isoliert werden.

¹⁾ Helv. 5, 937 (1922); 6, 865, 880 (1923); 7, 1023 (1924).

Daneben entstand etwas Benzophenon, dessen Bildung bei dieser Reduktion ganz rätselhaft ist. Triphenyl-acetonitril (IV.) ergab in langsamer und unvollkommener Reduktion nur die primäre Base, Triphenyl-äthylamin (V.)

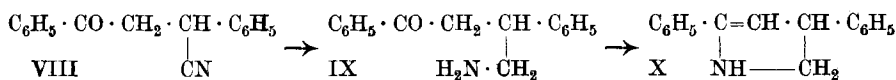
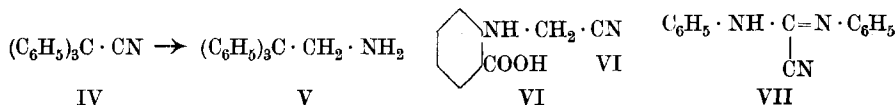
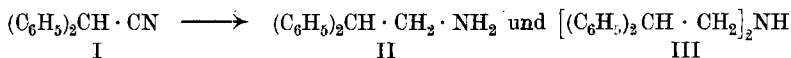
Man sieht, wie die Einführung von ein oder zwei Phenylgruppen in die Molekel des Benzylcyanides einen bedeutenden Einfluss auf den Verlauf der Reduktion ausübt.

Die Hydrierung der Cyanmethyl-anthranilsäure(VI.) verlief sehr kompliziert, es gelang nur eine kleine Menge einer Säure (als Bariumsalz) zu gewinnen, von unsicherer Konstitution.

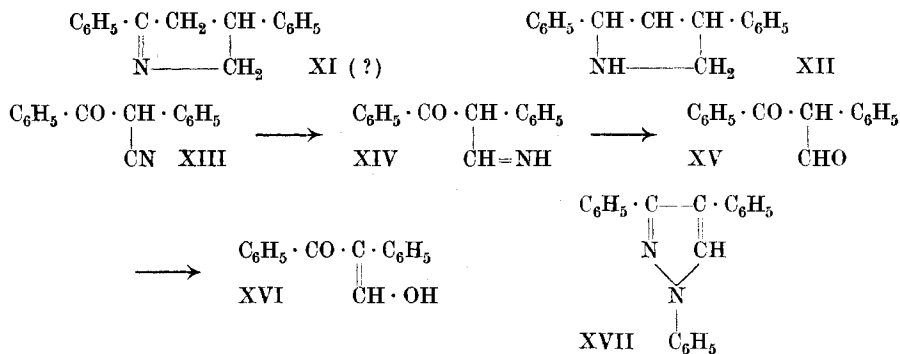
Hydrocyan-carbodiphenylimid (VII.) wurde bei der katalytischen Reduktion vollständig aufgespalten, so dass einzig Anilin in grösseren Mengen als Produkt der Reaktion aufgefunden werden konnte.

Wir gingen nun zu der Reduktion von Cyanketonen über. α -Phenyl- β -benzoyl-propionsäure-nitril (VIII), ein β -Cyan- β -keton, ergab als Hauptprodukt der Hydrierung eine primäre Base (IX.), die aber sogleich unter Abspaltung einer Mol. Wasser in einen Ring, Diphenyl-pyrrolin (X.) überging, daneben entstand in sehr kleiner Menge ein zweiter Körper, der nach der Analyse ein Isomeres dieser Base zu sein scheint, vielleicht von der Formel XI. Auffallend war, dass die Hydrierung nicht weiter geschritten war, d. h. dass die noch vorhandene Doppelbindung nicht reduziert wurde. Als indessen die Reduktion bei etwas höherer Temperatur ausgeführt wurde, entstand neben dem Pyrrolin in ziemlich reichlicher Menge das Diphenyl-pyrrolidin-derivat (XII.); die beiden Basen lassen sich leicht durch ihre oxalsauren Salze trennen.

Die Reduktion eines α -Cyanketones, des Cyan-desoxybenzoins (XIII.) verlief prinzipiell anders, statt eines primärenamins entstand hier ein Aldim und der Aldehyd (XIV. und XV.), doch lagert sich der Aldehyd sogleich in die in diesem Fall einzig beständige Enol- d. h. Oxymethylen-form (XVI.) um, der Körper ist identisch mit dem Oxymethylen-desoxybenzoin von *Claisen* und *Mayerowitz*¹⁾.



¹⁾ B. 22, 3278 (1889).



1. Hydrierung des Diphenyl-acetonitrils. (Formel I.)

Für die Darstellung dieses Körpers gibt es mehrere Vorschriften¹⁾. Wir haben sie alle durchprobiert und benutzten schliesslich das Verfahren, welches von der Diphenyl-essigsäure ausgeht²⁾. Die Säure wird in ihr Chlorid verwandelt, indem sie, in Chloroform suspendiert, mit der berechneten Menge Phosphorpentachlorid versetzt wird. Die anfangs heftige Reaktion wird durch Erwärmen auf dem Wasserbade zu Ende geführt, dann werden Chloroform und Phosphoroxychlorid im Vakuum abdestilliert. Das rohe Chlorid wird ohne weitere Reinigung in Äther gelöst, dann trockenes Ammoniak eingeleitet, worauf das Säureamid sofort ausfällt. In das Filtrat wird wiederum Ammoniak eingeleitet, usf. Zur Umwandlung in das Nitril wird das Amid zu einer Lösung der berechneten Menge Phosphorpentachlorid in der gleichen Menge Phosphoroxychlorid gegeben, worauf bis zum Beginn der Reaktion geschüttelt wird. Schliesslich wird noch auf dem Wasserbade erwärmt und das Produkt nach dem Erkalten vorsichtig mit Eis versetzt. Das Nitril scheidet sich als bald erstarrendes Öl ab. Es wird in Äther aufgenommen und unter vermindertem Drucke destilliert. Diphenyl-acetonitril siedet unter 11 mm Druck bei 175—177°. Smp. nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol 73°. Ausbeute: 65 gr Diphenyl-essigsäure lieferten 27 gr reines Nitril. Aus der alkoholischen Mutterlauge konnten stets beträchtliche Mengen eines stickstofffreien Körpers isoliert werden. Es war Diphenyl-carbinol.

Zur Reduktion wurde das Nitril in einer Mischung von gleichen Volumentheilen Alkohol, Essigsäure-äthylester und Wasser im Verhältnis von 10 cm³ pro 1 gr Nitril gelöst. Dann wurde die doppelte Gewichtsmenge Nickelkatalysator hinzugefügt und mit Wasserstoff geschüttelt. Die Aufnahme ist eine recht langsame, zeigt aber ein sehr regelmässiges Abklingen. Aktivieren des Katalysators mit Luft beschleunigt nicht.

¹⁾ Anschütz und Romig, A. 233, 349 (1886); Neure, A. 250, 141 (1888); Helen Abbott Michael und John Jeanprêtre, B. 25, 1615 (1892); Krüss, B. 17, 1767 (1884); Freund und Immerwahr, B. 23, 2845 (1890).

²⁾ A. 250, 142 (1888); A. 275, 84 (1893).

Die Hydrierung gelangte zum Stillstande, wenn 70—78% der auf 2 Wasserstoffmolekel berechneten Menge aufgenommen waren. Beim Öffnen der Schüttelflasche konnte der Geruch von Ammoniak deutlich wahrgenommen werden. Nun wurde vom Katalysator abfiltriert und dieser mehrfach mit Alkohol ausgekocht, bis sich nichts mehr löste, wozu 5—6-maliges Auskochen nötig war. Aus den Filtraten schied sich beim Erkalten eine reichliche Menge Öl ab. Die alkoholischen Extrakte wurden nun mit Wasserdampf behandelt, um Alkohol und Essigester zu verjagen. Im Rückstand blieb ein gelb- bis rotbraunes Öl, welches mit Salzsäure und Äther durchgeschüttelt wurde, eine Operation, die häufig wiederholt werden musste, denn in der Trennungsfläche von Äther und wässriger Lösung schieden sich weisse Krystalle ab, deren Bildung durch öfteres Schütteln beschleunigt wurde.

A. Wässrig-salzsäure Lösung. Sie wurde auf dem Wasserbade eingedunstet und der meist von etwas Nickelchlorid grün gefärbte Rückstand mit kaltem Wasser behandelt. Ein Teil ging in Lösung, ein krystallinischer Körper (B) blieb zurück. Die wässrige Lösung musste zur Entfernung von Nickel mit Ammoniak und Natriumsulfid versetzt werden. Nach einigem Stehen wurde angesäuert, schwach erwärmt und filtriert. Das auf dem Wasserbade eingedampfte Filtrat schied nach einigen Stunden grosse Krystalle ab, welche die Form von dicken, an den Enden zugespitzten Säulen hatten. Beim Umkrystallisieren aus Wasser wurden grosse Tafeln erhalten, von bisweilen 1 cm² Fläche. Der Körper war das von *Freund* und *Immerwahr*¹⁾ erhaltene Chlorhydrat des unsymmetrischen *α,α*-Diphenyl-äthylamins (II). 35 gr Nitril lieferten 12,4 gr dieses Chlorhydrates, entsprechend 10,4 gr freier Base oder ca. 30% vom angewandten Nitril. Die beiden oben genannten Forscher konnten wegen Mangel an Material die freie Base nicht in reinem Zustande darstellen. Wir haben das Chlorhydrat mit starker Kalilauge auf dem Wasserbade erwärmt und die als Öl abgeschiedene Base in Äther aufgenommen. Sie destillierte unter 11 mm Druck konstant bei 170°, die farblose, wasserhelle Flüssigkeit erstarrte bald zu einer weissen, festen Masse vom Smp. 38°, an der Luft nimmt sie rasch Kohlensäure auf und verwandelt sich in krystallinisches Carbonat.

0,1220 gr Subst. gaben 7,5 cm³ N₂ (13°, 747 mm)

C₁₄H₁₅N Ber. N 7,07% Gef. N 7,11%

Bei längerem Stehen (nach 4 Monaten) scheint die Substanz sich zu verändern, wie eine Analyse zeigte, welche zu wenig Stickstoff ergab.

0,1866 gr Subst. gaben 10,3 cm³ N₂ (13°, 746 mm)

Ber. N 7,07% Gef. 6,37%

Chloroaurat des Diphenyl-äthylamins. Versetzt man eine wässrige Lösung des Chlorhydrates tropfenweise mit Aurichloridlösung, so fällt das komplexe Goldsalz sofort in Form feiner, intensiv gelber Blättchen aus.

0,2448 gr Subst. gaben 0,0898 gr Glührückstand

C₁₄H₁₆NCl₄Au Ber. Au 36,71% Gef. Au 36,63%

¹⁾ B. 23, 2846 (1890).

Phenyl-thioharnstoff. Vermischt man die freie Base mit etwas mehr als der berechneten Menge Phenylsenföhl, so tritt Lösung ein, unter starker Erwärmung beginnt die Masse fest zu werden. Aus heissem Alkohol umkrystallisiert, bildet der Körper glänzende weisse Blättchen, vom Smp. 171°.

0,1604 gr Subst. gaben 11,8 cm³ N₂ (13°, 745 mm)

C₂₁H₂₀N₂S Ber. N 8,43% Gef. N 8,51%

Acetylderivat. Der Körper wurde in üblicher Weise durch Versetzen einer Pyridinlösung des α,α -Diphenyl-äthylamins mit Acetylchlorid und kurzes Erwärmen dargestellt. Auf Zusatz von verdünnter Salzsäure wird der neue Körper allmählich fest. Aus Alkohol unter Wasserzusatz oder besser aus Äther umkrystallisiert, erhält man das Acetylderivat in farblosen, büschelförmig angeordneten Säulchen vom Smp. 86°. Leicht löslich in Alkohol und Benzol, schwerer in Äther und Benzin.

0,0980 gr Subst. gaben 5,0 cm³ N₂ (13°, 747 mm)

C₁₆H₁₇ON Ber. N 5,86% Gef. N 5,90%

Benzoylderivat des Diphenyl-äthylamins. Wurde genau so, wie das Acetylderivat dargestellt, Smp. 123°.

0,1472 gr Subst. gaben 6,0 cm³ N₂ (13°, 747 mm)

C₂₁H₁₉ON Ber. N 4,65% Gef. N 4,72%

B. Sec. Di(α,α -diphenyl-äthyl)amin. (Formel III). Die unter A. gewonnene alkoholische Lösung wurde zur Trockne eingedampft und der Rückstand mit den Krystallen vereinigt, welche beim Ausschütteln in der Grenzfläche zwischen Wasser und Äther sich befanden. Das Ganze wurde aus wenig heissem Benzol umkrystallisiert, nach längerem Stehen scheiden sich schneeweisse, feine verfilzte Nadelchen ab, vom Smp. 159°. Aus verdünntem Alkohol und heissem, salzsäurehaltigem Wasser erhält man farblose, rundliche Krystalle vom gleichen Smp. Der Körper ist das Chlorhydrat der sekundären Base.

0,1430 gr Subst. gaben 0,0502 gr AgCl oder 0,0124 gr Cl

Ber. Cl 8,58% Gef. Cl 8,69%

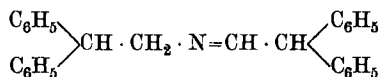
20 gr Nitril gaben 0,7 gr dieses Chlorhydrates. Das Salz wird durch Wasser leicht hydrolytisch gespalten, dafür ist es leicht löslich in Alkohol und Benzol und kann, dank dieser Eigenschaft, leicht vom prim. Chlorhydrate getrennt werden, das in Benzol gänzlich unlöslich ist.

Die freie Base blieb nach dem Verdunsten ihrer Ätherlösung lange als eine klebrige, halb feste Masse zurück. Erst nach wochenlangem Stehen hatten sich warzenförmige Kryställchen gebildet. Rascher erhielt man Krystalle durch Verdunsten einer Benzinlösung, aber auch diese konnten nicht ganz fest erhalten werden. Die kleine Menge des uns zur Verfügung stehenden Körpers erlaubte eine Reindarstellung nicht, dagegen gelang die Darstellung eines Nitrosamins. Das Chlorhydrat wurde in wenig Eisessig gelöst, mit einem Tropfen Salzsäure und dann mit Natriumnitritlösung unter Wasserkühlung versetzt. Nach wenigen Augenblicken schieden sich feine, weisse Nadelchen ab, die aus Eisessig umkrystallisiert, den Smp. 179° zeigten. Leicht löslich in kochendem, schwer in kaltem Eisessig, fast unlöslich in Alkohol, Äther und Benzol.

0,1510 gr Subst. gaben 9,0 cm³ N₂ (13°, 745 mm)

C₂₈H₂₈N₂O Ber. N 6,89% Gef. N 6,87%

C. Ätherlösung. Die bei der Aufarbeitung des rohen Hydrierungsproduktes erhaltene, von basischen Bestandteilen befreite Ätherlösung lieferte nach dem Abdestillieren ein dunkles, rotbraunes Öl, aus 35 gr Nitril 20 gr. Es hatte einen angenehmen, an Diphenyl-methan und Benzaldehyd erinnernden Geruch. Es wurde zunächst mit etwas Äther und Bisulfitlauge stark geschüttelt und dann zwölf Stunden stehen gelassen. Hierauf hatten sich Krystalle abgeschieden, welche abgepresst und mit Äther gewaschen wurden. Der aus dieser Bisulfitverbindung freigemachte Körper krystallisierte sehr schön und besass den Smp. 48°. Mit Phenylhydrazin verrieben, entstand rasch eine feste Masse, die nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 137° schmolz. Die Verbindung war also Benzophenon. Aus 20 gr des rohen Öles wurden 4 gr davon erhalten. Das von Benzophenon befreite Öl wurde unter vermindertem Druck destilliert, wobei sehr viel Harz zurückblieb. Aus dem Destillate schieden sich beim starken Abkühlen weisse Krystalle ab, sie bestanden aus unverändertem Nitril. Erst nach sechsmaliger Wiederholung dieser Operation wurden keine Nitrilkrystalle mehr erhalten. Das jetzt konstant überdestillierende Öl war von sehr komplizierter Zusammensetzung. Es ist uns nicht gelungen, einen einheitlichen Körper daraus zu isolieren. Als der harzige Kolbenrückstand von der ersten Destillation unter gewöhnlichem Druck destilliert wurde, ergaben sich reichliche Mengen von Trimethylamin. Ein anderer Teil wurde in absolutem Alkohol aufgelöst und mit Natrium gekocht, dann der Alkohol mit Wasserdampf vertrieben und ausgeäthert. Aus der Ätherlösung liessen sich mit Salzsäure die schwerlöslichen Krystalle der sek. Base herausarbeiten, so dass wir glauben, dass in diesem harzigen Rückstand auch die *Schiff'sche* Base



enthalten war, die durch Reduktion in sek. Amin überging.

2. Reduktion von Triphenyl-acetonitril. (Formel IV.)

Triphenyl-acetonitril wurde nach der Methode von *E.* und *G. Fischer*¹⁾ dargestellt, doch haben wir das Verfahren etwas verbessert und vereinfacht, indem wir das Reaktionsprodukt von Triphenylchlormethan und Quecksilbercyanid mit Benzol auskochten, das Benzol abdestillierten und dann unter einem Druck von 12 mm fraktionierten, wobei das Nitril von 223—225° als klare, in der Vorlage alsbald erstarrende Flüssigkeit überging. Indessen war der Körper noch stark quecksilberhaltig, deswegen wurde das destillierte Nitril in kochendem Alkohol gelöst, mit wenig Natriumsulfid versetzt und vom Quecksilbersulfid abfiltriert. Das aus dem Filtrat gewonnene Produkt war vollständig frei von Quecksilber.

¹⁾ A. 194, 260, (1878).

Hydrierung. Je 15 gr Nitril in einer Mischung von 360 cm³ Essigester, 300 cm³ Alkohol und 45 cm³ Wasser gelöst, mit 30 gr Nickelkatalysator versetzt und mit Wasserstoff geschüttelt. Die Hydrierung verlief nur in den ersten fünf Minuten rasch, dann aber ging sie sehr träge weiter, es musste zwei bis drei Tage geschüttelt werden, um wenigstens einen Teil des Nitrils reduzieren zu können. Ammoniak konnte nicht nachgewiesen werden. Alkohol und Essigester wurden mit Wasserdampf übergetrieben, den wässrigen Rest samt Katalysator extrahierten wir zwei Tage lang mit Äther. Die gut getrocknete Lösung wurde mit trockenem Chlorwasserstoff behandelt, da auf diese Weise aber ein reines Chlorhydrat nicht erhalten werden konnte, wurde mit Wasser durchgeschüttelt, mit Natronlauge versetzt, wiederum mit Äther ausgeschüttelt, über Ätzkali getrocknet und nochmals Salzsäuregas eingeleitet. Das ausgefallte krystalline Chlorhydrat lösten wir in wenig Wasser und erhielten beim langsamen Verdunsten grosse, flache, farblose, durchsichtige Säulen. An der Luft wurden die Krystalle durch Verwittern rasch undurchsichtig und matt weiss. Der Körper war das Chlorhydrat des Triphenyl-äthylamins (Formel V). Smp. 214°.

0,0926 gr Subst.¹⁾ gaben 3,6 cm³ N₂ (13°, 739 mm)

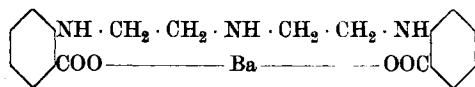
C₂₀H₂₀NCl Ber. N 4,52% Gef. N 4,44%

15 gr Nitril ergaben 0,1—0,2 gr reines salzsaures Salz.

3. Reduktion der Cyanmethyl-anthranilsäure²⁾ (Formel VI.)

Die Säure wurde sowohl als Natriumsalz, als auch in freier Form reduziert.

1. 30 gr Natriumsalz in 300—400 cm³ Wasser gelöst, versetzte man mit 60 gr Nickelkatalysator und schüttelte mit Wasserstoff. Die ersten 30% der berechneten Menge Wasserstoff wurden in einer Stunde absorbiert, dann nahm die Geschwindigkeit der Wasserstoffaufnahme stark ab. Als nach drei bis vier Stunden 75—80% Wasserstoff aufgenommen worden waren, hörte die Reaktion vollständig auf. Beim Öffnen der Flasche sehr starker Geruch nach Ammoniak. Die tiefrote Lösung filtrierte man vom Katalysator ab und fügte Salzsäure hinzu, es fiel ein amorpher, grau-gelber Niederschlag aus. Die weitere Reinigung dieser Säure gestaltete sich äusserst schwierig und mühsam und ist uns nicht vollständig gelungen; es war unmöglich, einen Ester oder ein krystallisierendes Salz darzustellen. Schliesslich gelang es, ein amorphes Bariumsalz zu erhalten. Die Analysen ergaben einen Bariumgehalt von 29,7 bis 31,5%. Für den Körper



¹⁾ Bei 120° getrocknet.

²⁾ Dargestellt nach Ullmann, Org.-Chem. Praktikum.

berechnen sich 28,72% Barium, so dass möglicherweise diese Säure entstanden ist.

2. Die Reduktion der freien Säure in einer Mischung von Alkohol, Essigester und wenig Wasser verlief etwas rascher als die des Natriumsalzes. Im ganzen wurden 85% der Theorie an Wasserstoff aufgenommen. Auch bei diesem Versuche liess sich nur eine kleine Menge des oben-erwähnten Bariumsalzes isolieren.

4. Reduktion von *Hydrocyan-carbodiphenylimid*. (Formel VII.)

30 gr Nitril (es ist absolut notwendig, dass der Körper vollständig schwefelfrei ist) wurden in 180 cm³ Essigester, 180 cm³ Alkohol und 90 cm³ Wasser gelöst, mit 60 gr Nickelkatalysator versetzt und mit Wasserstoff geschüttelt. In 16 Stunden wurden 60% der auf 3 Mol. Wasserstoff berechneten Menge aufgenommen. Schwacher Geruch nach Ammoniak. Die vom Katalysator abfiltrierte Lösung war tief dunkelbraun gefärbt. Durch Wasserdampf wurden Alkohol und Ester abgetrieben, wobei sogleich Anilin überdestillierte. Als man zu dem noch heissen Kolbeninhalt Salzsäure gab, trat starker Geruch nach Blausäure auf. Man arbeitete nun so weiter, dass die Hydrierungsflüssigkeit im Vakuum eingedunstet wurde. In dem dunklen Schmiererückstand liessen sich Mengen von Anilin nachweisen. Äther extrahierte daraus hauptsächlich unverändertes Nitril. In dem ätherunlöslichen Rückstand war irgendeine basische Verbindung, welche ein schmieriges Pikrat lieferte, das aber nicht rein erhalten werden konnte. Aus dem wässrig salzsauren Auszug erhielt man 7 gr Anilin. Man sieht, dass diese Reduktion sehr kompliziert verläuft und offenbar zu einer Zertümmerung der Molekel führt, wobei hauptsächlich Anilin entsteht.

5. Reduktion von *α-Phenyl-β-benzoyl-propionsäure-nitril*. (Formel VIII.)

30 gr Nitril¹⁾ gelöst in einer Mischung von 600 cm³ Essigester, 300 cm³ Alkohol und 90 cm³ Wasser, versetzt mit 60 gr Nickelkatalysator, wurden mit Wasserstoff geschüttelt. Die Wasserstoffaufnahme war am Anfang rasch, fiel aber bald stark ab. Die Gesamtaufnahme schwankte zwischen 80 und 100% der berechneten Menge. Schwacher Geruch nach Ammoniak. Vom Katalysator wurde abfiltriert und dieser 2—3 Mal mit Alkohol ausgekocht. Aus den vereinigten Filtraten trieb man mit Wasserdampf Alkohol und Essigester über. Der Rückstand wurde nach der Abkühlung mit Äther ausgezogen, dann wurde die ätherische Lösung kräftig mit verdünnter Salzsäure durchgeschüttelt, dabei schied sich an den Wänden des Schütteltrichters eine grössere Menge einer grauen, undurchsichtigen, klebrigen Masse ab. Wurde die von der Salzsäurelösung befreite Ätherlösung einige Male mit Wasser oder besser mit Sodalösung durchgeschüttelt, so ging auch die erwähnte Substanz vollkommen in Lösung.

¹⁾ B. 28, 957 (1895); A. 284, 1 (1894).

A. Wässrig-salzsäure Lösung. Nach nochmaligem Extrahieren mit Äther versetzte man mit Natronlauge und zog die ausgefällte Base mit Äther aus. Nach dem Trocknen über geglühter Pottasche und dem Verjagen des Lösungsmittels destillierte man unter 12 mm Druck, wobei die Base bei 204—206° (unter 15 mm bei 210—212°) als farbloses, in der Vorlage bald erstarrendes Öl überging. 30 gr Nitril lieferten 14—15 gr destillierte Base. Zur weiteren Reinigung wurde diese mit wenig Äther übergossen, bis alles in Lösung gegangen war. Beim Abkühlen und Stehenlassen schied sich die Base in grossen, spitzen Tafeln aus, welche abgesaugt und mit ganz wenig Äther gewaschen wurden. Smp. 50°.

0,1880 gr Subst. gaben 0,5980 gr CO₂ und 0,1170 gr H₂O

0,2350 gr Subst. gaben 13,1 cm³ N₂ (14°, 736 mm)

| | | | | | | |
|-----------------------------------|--------|-------|---|------|---|-------|
| C ₁₆ H ₁₅ N | Ber. C | 86,88 | H | 6,79 | N | 6,33% |
| | Gef. „ | 86,77 | „ | 6,92 | „ | 6,32% |

Die Analysen stimmen auf die Formel C₁₆H₁₅N, eines Diphenylpyrrolins (X). Die Base ist etwas mit Wasserdampf flüchtig, die Dämpfe wirken brennend und beissend auf die Nase. Der Körper ist leicht löslich in verdünnten Mineralsäuren, ferner in Alkohol, Benzol und Benzin, etwas schwerer in Äther. Bei sehr langsamem Krystallisieren aus Äther erhält man durchsichtige, farblose, flache Säulen, an der Luft werden diese Krystalle bald undurchsichtig. Schwefelsäure und essigsäure Permanganatlösungen werden momentan entfärbt, langsamer eine sodaalkalische Permanganatlösung. Ein mit Salzsäure getränkter Fichtenspahn wurde in einer Lösung des Pyrrolins nach längerem Stehen violett gefärbt. Ein Versuch, die ungesättigte Base nach unserer Methode katalytisch weiter zu hydrieren, gelang merkwürdigerweise nicht¹⁾, ebenso gelang es nicht, ein Nitrosamin darzustellen.

N-Acetyl-diphenyl-pyrrolin. Beim Erwärmen der freien Base mit etwas mehr als der berechneten Menge Essigsäure-anhydrid auf dem Wasserbade färbte sich die Lösung bald rot und schliesslich violettblau. Nach zweistündigem Erwärmen versetzte man mit Wasser; das ölförmig ausgeschiedene Acetylderivat erstarrte bald zu weissen Nadelchen. Die Krystalle wurden zur weiteren Reinigung in heissem Benzol gelöst und die blaue Lösung versetzte man mit etwas Benzin, worauf bald feine, lange, sammetweiche Nadelchen ausfielen, die zumeist noch etwas gefärbt waren. Nach mehrfachem Umkrystallisieren erhielt man weisse, stark verfilzte Krystallnadeln vom Smp. 105°.

0,1132 gr Subst. gaben 5,4 cm³ N₂ (14°, 737 mm)

| | | | | |
|------------------------------------|--------|-------|--------|-------|
| C ₁₈ H ₁₇ ON | Ber. N | 5,32% | Gef. N | 5,38% |
|------------------------------------|--------|-------|--------|-------|

Der Körper ist in Alkohol ziemlich schwer löslich, noch schwerer in Benzin, leichter in Benzol.

N-Benzoyl-diphenyl-pyrrolin. Zu 2 gr Base in der 4—5 fachen Menge Pyridin liess man unter Kühlung 3 gr Benzoylchlorid zutropfen und erwärmte nach mehrstündigem Stehen ½ Stunde auf dem Wasserbade. Wasser fällt ein Öl aus,

¹⁾ Später fanden wir, dass stets eine, allerdings sehr kleine, Menge der hydrierten Pyrrolidinbase entstanden war.

das nach längerem Stehen und Reiben fest wurde. Aus Benzol umkrystallisiert, weisse Nadelchen vom Smp. 180°.

0,1120 gr Subst. gaben 4,1 cm³ N₂ (13°, 748 mm)

C₂₃H₁₉ON Ber. N 4,31% Gef. N 4,24%

Schwer löslich in heissem Alkohol, leichter in heissem Benzol.

Pikrat des Diphenyl-pyrrolins. Eine kalte, konzentrierte Lösung der Base in Alkohol versetzte man mit kalt gesättigter alkoholischer Pikrinsäurelösung bis keine Fällung mehr eintrat. Gelbe, glänzende, dicke Krystalle (durch Umkrystallisieren aus heissem Alkohol erhalten) vom Smp. 156°, schwer löslich in kaltem, leicht löslich in heissem Alkohol, schwer löslich in Benzol, Äther und Benzin.

0,1712 gr Subst. gaben 19,1 cm³ N₂ (14° 737 mm)

C₁₆H₁₅N · C₆H₃O₇N₃ Ber. N 12,44% Gef. N 12,66%

Saures Oxalat des Diphenyl-pyrrolins. Versetzt man eine Lösung der Base in wenig Alkohol mit kalt gesättigter alkoholischer Oxalsäurelösung, so beobachtet man zuerst eine intensive Gelbfärbung, worauf nach einiger Zeit ein weisser Niederschlag ausfällt. Man krystallisiert aus wenig heissem Alkohol um und erhält glänzende, dicke, weisse Blättchen vom Smp. 157—158°, leicht löslich in Wasser und heissem Alkohol, schwer in Benzol, Äther und Benzin. Beim Trocknen der Krystalle bei ca. 90° färben sie sich rot, an der Luft getrocknet bleiben sie weiss. Die Analyse stimmt auf das saure Oxalat.

0,1334 gr Subst. gaben 5,2 cm³ N₂ (13°, 741 mm)

0,1212 gr Subst. gaben 4,8 cm³ N₂ (13°, 744 mm)

C₁₆H₁₅N · C₂H₂O₄ Ber. N 4,40% Gef. N 4,47. 4,56%

B. Ätherische Lösung der nichtbasischen Hydrierungsprodukte. 30 gr Nitril lieferten ca. 11—13 gr eines rotbraunen Öles, das nach dem Abdestillieren des Äthers zurückblieb. Nach längerem Stehen schieden sich einige Krystalle daraus ab. Das Öl wurde in warmem Benzol gelöst und mit Benzin vermischt, bis sich Krystalle in Form feiner Nadeln abschieden. Durch mühsames, häufig wiederholtes Ausfällen einer Benzollösung mit Benzin gelang es schliesslich, einen Körper zu isolieren, der bei 176° schmolz (0,3 gr aus 30 gr Nitril).

20,645 mgr Subst. gaben 65,830 mgr CO₂ und 12,190 mgr H₂O

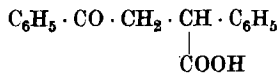
7,905 mgr Subst. gaben 0,475 cm³ N₂ (18°, 719 mm)

C₁₆H₁₅N Ber. C 86,88 H 6,79 N 6,33%

Gef. „ 86,96 „ 6,65 „ 6,52%

Die Verbindung bildet weisse Nadeln, leicht löslich in Äther, Benzol und Alkohol, unlöslich in Benzin (im Gegensatz zum isomeren Diphenyl-pyrrolin). Der Körper muss ein Isomeres (XI) des oben beschriebenen Diphenyl-pyrrolins (X) sein. (Siehe Einleitung). Charakteristisch sind seine Farbenreaktionen. In Eisessig löst er sich beim Erwärmen mit violetter Farbe, in Schwefelsäure beim Erwärmen dunkelrot. Versetzt man eine Lösung der Substanz in wenig Äther mit soviel konz. Salzsäure, bis die Trennungsfläche zwischen Äther und Säure verschwindet und lässt dann Wasser hinzutropfen, so färbt sich die ätherische Lösung intensiv purpurrot. Neben diesem Körper war noch ein zweiter in dem öligen, nichtbasischen Gemisch vorhanden. Wir vermuteten, er könnte aus unverändertem Nitril bestehen, das war tatsächlich der Fall, denn wenn das rohe Öl mit konz. Salzsäure mehrere

Stunden auf dem Wasserbade erwärmt wurde, so konnte eine Säure herausgearbeitet werden, welche nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol den Smp. 153° zeigte. Sie war identisch mit der bereits bekannten α -Phenyl- β -benzoyl-propionsäure¹⁾.



Hydrierung des α -Phenyl- β -benzoyl-propionsäure-nitrils in der Wärme. Die Lösung von 30 gr Nitril in der kochenden Mischung von Alkohol und Essigester wurde rasch in die Schüttelflasche gegossen, mit 60 gr Katalysator vermischt und sofort mit Wasserstoff geschüttelt. Die Absorption war anfangs eine viel stärkere als früher, nahm aber rasch ab. Ziemlich starker Geruch nach Ammoniak. Beim Destillieren der Basen bei 11 mm Druck begann ein Körper schon bei 195—200° überzugehen. Das Destillat erstarrte erst nach einigen Stunden, aber nicht vollständig, offenbar lag ein Gemisch vor. Nach verschiedenen Versuchen, die Basen zu trennen, gelang dies schliesslich sehr einfach mit Hilfe der oxalsauren Salze. Zunächst wurde der Krystallbrei unter starker Abkühlung über einen Platinkonus abgesogen. Der feste Rückstand erwies sich als das oben beschriebene Diphenylpyrrolin. Das Filtrat wurde noch einmal abgekühlt, bis nichts mehr fest wurde. Die alkoholische Lösung des öligen Teiles vermischten wir mit kaltgesättigter alkoholischer Oxalsäure, ohne Gelbfärbung trat sofort eine rein weisse, feine krystalline Fällung auf. Erst nach und nach bildeten sich grössere Krystalle (sie bestanden aus dem sauren Oxalate des Diphenylpyrrolins). Das Gemisch der Oxalate kochte man mit Alkohol aus. Es hinterblieb ein feiner Rückstand, der den Smp. 230° hatte. Die Analyse zeigte, dass das neutrale Oxalat des Diphenylpyrrolidins (XII) vorlag.

| | | |
|---|--|----------------------------|
| 0,2042 gr Subst. gaben | 0,5690 gr CO ₂ und | 0,1280 gr H ₂ O |
| 0,1478 gr Subst. gaben | 0,0894 gr H ₂ O | |
| 0,1872 gr Subst. gaben | 8,6 cm ³ N ₂ (14°, 740 mm) | |
| (C ₁₆ H ₁₇ N) ₂ · C ₂ O ₄ H ₂ | Ber. C 76,12 | H 6,72 |
| | Gef. „ 76,00 | „ 7,02; 6,77 |
| | | N 5,22% |
| | | „ 5,23% |

Dieses neutrale Oxalat ist auch in heissem Alkohol nahezu unlöslich, während das saure Oxalat des Diphenylpyrrolins darin leicht löslich ist. 30 gr Nitril ergaben ca. 1,5 gr reines Diphenylpyrrolidin-oxalat. Die aus dem oxalsauren Salze mit Kalilauge und Äther gewonnene freie Base destillierte als wasserhelles, nicht sehr leicht flüssiges Öl unter 12 mm Druck bei 193—195°. Im Eis-Kochsalzgemisch erstarrte sie nicht.

| | | |
|-----------------------------------|-------------------------------|----------------------------|
| 0,2087 gr Subst. gaben | 0,6595 gr CO ₂ und | 0,1407 gr H ₂ O |
| C ₁₆ H ₁₇ N | Ber. C 86,10 | H 7,62% |
| | Gef. „ 86,21 | „ 7,54% |

¹⁾ A. 284, 1 (1894); B. 28, 957 (1895).

Chlorhydrat des Diphenyl-pyrrolidins. Durch Einleiten von Chlorwasserstoff in die ätherische Lösung der Base erhalten. Rötliche, glänzende Krystallblättchen oder auch körnige, derbe Krystalle vom Smp. 154°.

0,1792 gr Subst. gaben 8,5 cm³ N₂ (12°, 736 mm)

C₁₆H₁₇N · HCl Ber. N 5,40% Gef. N 5,42%

Phenyl-thioharnstoff. Verreibt man gleiche Mengen von Diphenyl-pyrrolidin und Phenylsenföhl, so erwärmt sich die Mischung und erstarrt nach wenigen Minuten. Man krystallisiert aus einem Gemisch von Essigester und Alkohol um. Glänzende Blättchen vom Smp. 188°, wenig löslich in Alkohol.

0,1190 gr Subst. gaben 8,1 cm³ N₂ (14°, 736 mm)

C₂₃H₂₂N₂S Ber. N 7,82% Gef. N 7,71%

6. Reduktion von Cyan-desoxybenzoin (Formel XIII.)

Wir versuchten zuerst, Cyan-desoxybenzoin nach *Bodroux* darzustellen¹⁾, indem wir auf Benzylcyanid Natriumamid einwirken liessen und schliesslich Benzoylchlorid. Wir erhielten indessen auf diese Weise nur sehr wenig des gesuchten Cyanides. Der grösste Teil des Reaktionsproduktes bildet eine dunkle, harzige Masse, aus welcher durch Behandlung mit Alkohol weisse, säulenförmige Krystalle erhalten wurden, die nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol oder Benzol den Smp. 140° hatten. Nach der Analyse ist dieser Körper mit dem Cyan-desoxybenzoin, welches bei 91—92° schmilzt, isomer.

0,1313 gr Subst. gaben 0,3919 gr CO₂ und 0,0572 gr H₂O

0,2480 gr Subst. gaben 13,5 cm³ N₂ (13°, 746 mm)

C₁₅H₁₁ON Ber. C 81,45 H 4,98 N 6,33%

Gef. „ 81,43 „ 4,87 „ 6,30%

Eine polymere Form des Nitrils liegt nicht vor, wie die Molekulargewichtsbestimmungen zeigten:

0,3127 gr Subst. in 27,0493 gr Benzol; Siedepunktserhöhung 0,16°

0,1467 gr Subst. in 1,2893 gr Campher (nach *Rast*); Schmelzpunktserniedrigung 27,5°

C₁₅H₁₁ON Ber. Mol.-Gew. 221 Gef. Mol.-Gew. 195,1; 193

Die Darstellung des Cyan-desoxybenzoins verlief sehr gut, als wir das Verfahren von *Wislicenus*, *Eichert* und *Marquardt*²⁾ anwandten. Zu bemerken ist hiezu, dass während der unter Verwendung von Kalium verlaufenden Synthese stets stark gerührt werden muss. Ferner wurde das Nitril zur schnelleren Reinigung im Vakuum destilliert, es geht unter 15 mm bei 218—220° über.

Hydrierung. 15 gr Nitril, gelöst in einer Mischung von 200 cm³ Alkohol, 100 cm³ Essigester und 50 cm³ Wasser, wurden nach Zusatz von 30 gr Nickelkatalysator mit Wasserstoff geschüttelt. Die Aufnahme verlief anfänglich rasch, fiel aber bald stark ab. In 8 Stunden wurden 2,02 Liter Wasserstoff aufgenommen. Geruch nach Ammoniak vorhanden, aber nicht sehr stark. Man filtrierte vom Katalysator ab, er war durchsetzt mit kleinen, glänzenden Krystallfitterchen. Aus dem Filtrate vertrieb man den Alkohol durch Wasserdampf. Im Kolben blieb ein gelbbraunes Öl zurück, das beim Abkühlen teilweise erstarrte.

¹⁾ C. r. 152, 1595 (1911).

²⁾ A. 436, 92 (1924).

Die grossen Klumpen mussten in einem Mörser mit einem Pistill unter Wasser und Äther zerrieben werden, auf diese Weise gelang es, das meiste in Lösung zu bringen. Auf der Trennungsfläche zwischen Äther und Wasser blieben graue Krystallblättchen ungelöst, von denen abfiltriert wurde. Die eben genannten Krystalle konnten durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus heissem Alkohol als glänzende viereckige Blättchen vom Smp. 173° erhalten werden. Dieser Körper ist das Aldim des Benzoyl-phenyl-acetaldehyds (XIV).

0,1158 gr Subst. gaben 0,3418 gr CO₂ und 0,0600 gr H₂O
 0,1418 gr Subst. gaben 7,5 cm³ N₂ (13°, 736 mm)
 0,1490 gr Subst. gaben 8,0 cm³ N₂ (13°, 736 mm)
 C₁₅H₁₃ON Ber. C 80,72 H 5,82 N 6,28%
 Gef. „ 80,87 „ 5,79 „ 6,02; 6,13%

Durch Erhitzen mit verdünnter Salzsäure wurde der Körper gespalten in den Aldehyd und Ammoniak. 26 gr Nitril gaben 1,5 gr Aldim. Es ist schwer löslich in kaltem Alkohol und Benzol. Versuche, aus der trockenen ätherischen Lösung mit Chlorwasserstoffgas ein krystallines Salz des Aldimes zu gewinnen, führten nicht zum Ziele.

Die bei der Behandlung des Kolbenrückstandes erhaltene ätherische Lösung enthielt ein dickflüssiges Öl, ca. 15 gr. Beim Lösen in warmem Alkohol schieden sich zuerst noch Krystalle des Aldims ab. Der Alkohol wurde wieder abdestilliert und das zurückbleibende Öl mehrfach bei Wasserbadtemperatur mit verdünnter Natronlauge solange durchgeschüttelt, bis auf Zusatz von Salzsäure in der alkalischen Lösung keine Trübung mehr entstand. Nun wurde angesäuert, mit Äther extrahiert und das nach dem Abdestillieren des Äthers zurückbleibende Öl mit wenig warmem Alkohol angerieben. Dann erstarrte das Ganze zu derben gelben Krystallen, welche bei 93° schmolzen und diesen Smp. auch bei weiterem Umkrystallisieren nicht änderten. Der Körper ist zweifellos identisch mit dem schon von *Claisen* und *Mayerowitz* beschriebenen Oxymethylen-desoxybenzoin (XV resp. XVI)¹⁾. Seine alkoholische Lösung färbt sich mit Ferrichlorid intensiv dunkelviolett, beim Zusatz wässriger Cupriacetatlösung fällt das graugrüne Kupfersalz aus. Das oben erwähnte Aldim wurde mit verdünnter Salzsäure solange erwärmt, bis alle Krystalle verschwunden waren, dann wurde ausgeäthert und der Ätherrückstand mit Phenyl-hydrazin behandelt, wobei sogleich Triphenyl-pyrazol ausfiel, ein Beweis dafür, dass bei dieser Spaltung das Oxymethylen-ke-ton entstanden war. Durch mehrmaliges Auskochen des Nickelkatalysators mit Alkohol konnten noch ungefähr 2 gr des Aldims gewonnen werden, so dass aus 26 gr Nitril 6—9 gr davon entstanden waren.

1,4,5-Triphenyl-pyrazol (XVII). 15 gr rohes Oxymethylen-ke-ton, wie man es erhält, wenn man nach der Hydrierung mit Äther extrahiert und diesen verjagt, ein rotbraunes dickes Öl, wurden mit

¹⁾ B. 22, 3278 (1889).

8 gr Phenylhydrazin, 7 gr Eisessig und etwas Alkohol auf dem Wasserbade erwärmt. Nach 5 Minuten war das Ganze zu einem Krystallbrei gelber Nadeln erstarrt. 26 gr Nitril lieferten 7 gr dieses Körpers. Abgesaugt und aus viel heissem Alkohol umkrystallisiert, bildet das Pyrazol schöne, weisse Nadeln vom Smp. 207°.

0,1024 gr Subst. gaben 0,3192 gr CO₂ und 0,0504 gr H₂O

0,1530 gr Subst. gaben 12,6 cm³ N₂ (13°, 743 mm)

0,1491 gr Subst. gaben 12,2 cm³ N₂ (13°, 743 mm)

0,0979 gr Subst. gaben 8,1 cm³ N₂ (13°, 743 mm)

C₂₁H₁₆N₂ Ber. C 85,14 H 5,40 N 9,46%

Gef. „ 85,01 „ 5,51 „ 9,47; 9,45; 9,52%

Der Körper ist sehr schwer löslich in Äther und kaltem Alkohol, etwas leichter in Essigester und Benzol, leicht in heissem Eisessig. Er löst sich ferner in konz. Salzsäure und kann daraus mit Wasser unverändert ausgefällt werden. Die *Knorr'sche* Pyrazolinreaktion gibt er sehr deutlich.

Basel, Anstalt für Organische Chemie.

Über Camphyl-propionsäure und Trimethylen-camphanoxyd

von H. Rupe und E. Tschopp.

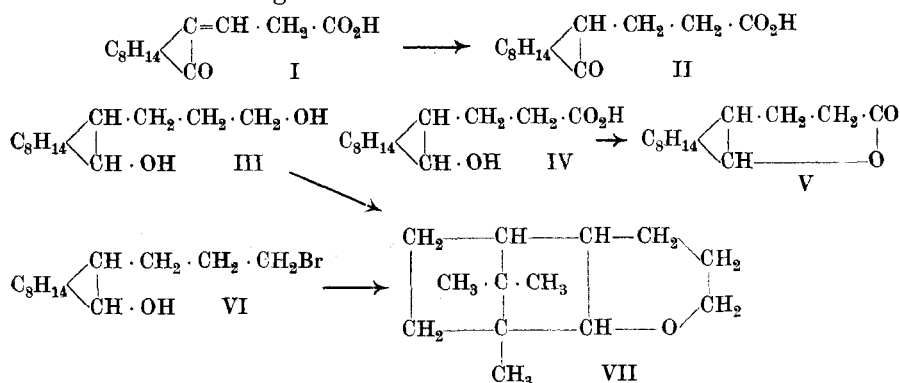
(4. V. 1925.)

Methylencampher-essigsäure (I) wurde schon vor einiger Zeit von dem Einen von uns und *Ernst Burckhardt*¹⁾ dargestellt durch Einwirkung von Methylencampherchlorid auf Natracetessigester. Sie lässt sich merkwürdigerweise, wie wir jetzt gefunden haben, weder in freier Form noch als Natriumsalz katalytisch mit Wasserstoff bei Gegenwart von Nickel zur gesättigten Camphyl-propionsäure (II) reduzieren, sondern nur als Ester; wir haben für diese seltsame Tatsache noch keine Erklärung.

Camphyl-propionsäure-ester kann nach *Bouveault* und *Blanc* reduziert werden, wobei in verhältnismässig guter Ausbeute ein Glykol, Trimethylen-bornylglykol (III) entsteht, indem nicht nur die Carbäthoxyl-, sondern auch die Campher-keto-gruppe hydriert wird; daneben bildet sich Borneol-propionsäure IV. Diese ging sehr leicht in ein δ -Lacton V über beim Destillieren mit 10-proz. Schwefelsäure; die Neigung zur Bildung dieses Anhydrides ist so gross, dass beim Kochen mit Alkali und darauf folgendem Ansäuern stets das Lacton zurückgebildet wird. Nur ein einziges Mal erhielten wir eine neue Säure, eine Oxysäure, isomer mit Borneol-propionsäure; vermutlich liegt hier Isomerie im Sinne von Borneol und Isoborneol vor.

¹⁾ H. Rupe und E. Burckhardt, B. 49, 2547 (1916).

Wurde das Glykol mit Phosphortribromid behandelt, so bildet sich ein Bromhydrin VI, das durch Kochen mit alkoholischem Kali in ein ringförmiges neues Oxyd VII übergeführt werden konnte; doch liess sich dieser viel bequemer und in sehr guter Ausbeute aus dem Glykol durch Destillieren mit Wasserdampf und verdünnter Schwefelsäure gewinnen. Die Konstitution dieses Trimethylen-camphanoxydes geht eindeutig daraus hervor, dass der Körper sich ohne Zersetzung über metallischem Natrium destillieren lässt.



β-Camphyl-propionsäure (Formel II).

Da, wie oben schon mitgeteilt, Methylencampher-essigsäure sich nicht katalytisch hydrieren lässt, weder in alkoholischer Lösung, noch als Natriumsalz, so gingen wir von ihrem Ester aus, der sich merkwürdigerweise glatt reduzieren liess. 10 gr des Esters vom Sdp.₁₀ 165 bis 166°, gelöst in einer Mischung von 100 cm³ Alkohol von 50% und 30 cm³ Essigester, versetzte man mit 20 gr Nickelkatalysator und schüttelte mit Wasserstoff. Die berechnete Menge von 960 cm³ Wasserstoff war in 2 Stunden aufgenommen. Dann wurde vom Katalysator abfiltriert und Alkohol und Essigester durch Einleiten von Wasserdampf verjagt. Im Kolben blieb ein farbloses Öl zurück, das mit Äther ausgeschüttelt und mit geglühtem Magnesiumsulfat getrocknet wurde. Der hydrierte Ester, der in quantitativer Ausbeute erhalten wurde, ist ein wasserhelles, farbloses, fast geruchloses Öl, vom Sdp.₁₀ 169—170°, vollkommen beständig gegen Permanganatlösung.

0,1184 gr Subst. gaben 0,3093 gr CO₂ und 0,0994 gr H₂O

| | | |
|--|--------------|---------|
| C ₁₅ H ₂₄ O ₃ | Ber. C 71,43 | H 9,52% |
| | Gef. „ 71,51 | „ 9,39% |

Zur Verseifung des Esters kochte man 30 gr mit dem doppelten Vol. 10-proz. Natronlauge 4 Stunden am Rückflusskühler. Nach dem Erkalten verdünnte man mit Wasser und extrahierte eine kleine Menge von unverseiftem Ester mit Äther. Auf Zusatz von verdünnter Salzsäure fiel die *β*-Camphyl-propionsäure als Öl aus, das in Äther aufgenommen und mit Magnesiumsulfat getrocknet wurde. Nach dem Ab-

destillieren des Äthers blieb ein dickflüssiges Öl zurück, das bald fest wurde. Durch Umkrystallisieren aus Benzin konnten schöne, weisse Krystallnadeln vom Smp. 63—64° erhalten werden. Ausbeute annähernd quantitativ. Die Säure destilliert unter 10 mm Druck bei 198—199°. Der Smp. der destillierten Säure liegt ebenfalls bei 63—64°.

0,1772 gr Subst. gaben 0,4530 gr CO₂ und 0,1439 gr H₂O

| | | |
|--|--------------|---------|
| C ₁₈ H ₂₀ O ₃ | Ber. C 69,64 | H 8,93% |
| | Gef. „ 69,74 | „ 9,07% |

Die β-Camphyl-propionsäure ist leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln, ausgenommen Benzin. Schwer löslich in Wasser. Versucht man, die Säure durch Kochen mit absol. Äthylalkohol und einigen Tropfen konz. Schwefelsäure zu verestern, so entsteht genau derselbe Körper vom Sdp.₁₀ 168°, wie oben beschrieben.

Chlorid der Camphyl-propionsäure. Wir haben das Chlorid der Säure, sowohl durch Behandeln mit Thionylchlorid ohne Lösungsmittel, als auch in Benzol dargestellt, ferner auch durch Einwirkung von Phosphortrichlorid. Es wurde aber immer in sehr unbefriedigender Ausbeute erhalten; schwach gelb gefärbtes Öl, Sdp.₁₀ 142—144°.

Amid der Camphyl-propionsäure. In eine Lösung von 5 gr Säurechlorid in 50 cm³ absol. Äther leitete man trockenes Ammoniakgas. Es schied sich ein weisser Krystallniederschlag aus, der nach dem Absaugen und gründlichem Waschen mit Wasser im Vakuum getrocknet wurde. Durch Umkrystallisieren aus Benzol erhält man das Säureamid in schönen weissen Täfelchen vom Smp. 97—98°.

0,3048 gr Subst. gaben 16,3 cm³ N₂ (11°, 744 mm)

| | | |
|--|--------------|--------------|
| C ₁₃ H ₂₁ O ₂ N | Ber. N 6,27% | Gef. N 6,21% |
|--|--------------|--------------|

Der Körper ist leicht löslich in Alkohol, schwer löslich in Äther, Benzin, Benzol und Wasser.

Reduktion des β-Camphyl-propionsäure-äthylesters.

In einen Dreihalskolben, der mit Rührwerk, Rückflusskühler und Tropftrichter versehen ist, bringt man 22 gr Natrium in Stücken und lässt in ziemlich raschem Tempo 20 gr Camphyl-propionsäure-ester, gelöst in 100 cm³ Alkohol, unter Rühren hinzutropfen. Man sorgt dafür, dass der Kolbeninhalt immer im Sieden bleibt. Durch kräftiges Rühren wird das geschmolzene Natrium in kleinen Kügelchen herumgewirbelt. Zum Schluss fügt man noch 100 cm³ Alkohol hinzu; eine dann auftretende Schaumbildung kann durch starkes Rühren herabgesetzt werden. Die nach dem Erkalten festgewordene Masse wird vorsichtig in Wasser gelöst und der Alkohol mit Wasserdampf verjagt. Der Kolbenrückstand wird mit Äther extrahiert und die Lösung über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach dem Verjagen des Äthers destillierte man das Reduktionsprodukt unter vermindertem Drucke. Es ging unter 10 mm bei 176—177° fast ohne Vorlauf über, als dickflüssiges, beinahe farbloses, schwach, aber angenehm riechendes Öl, das beim Erkalten un-

gemein zähflüssig wurde. Der Körper konnte durch längeres Stehenlassen im Exsiccator und häufiges Kratzen mit dem Glasstabe zum Erstarren gebracht werden. Hierauf liess er sich leicht aus Benzol umkrystallisieren, wobei schöne, weisse Krystallnadeln vom Smp. 76° erhalten wurden.

0,1235 gr Subst. gaben 0,3325 gr CO₂ und 0,1255 gr H₂O
 0,1270 gr Subst. gaben 0,3440 gr CO₂ und 0,1310 gr H₂O
 $C_{13}H_{22}O_2$ Ber. C 73,58 H 11,32%
 Gef. „ 73,45; 73,89 „ 11,37; 11,32%

Es war also ein Glykol entstanden, das Trimethylen-bornylglykol (Formel III). 20 gr Ester lieferten 8 gr Glykol; dies entspricht einer Ausbeute von 47%. Die Substanz ist leicht löslich in Äther, Aceton und Alkohol, schwerer löslich in Benzol und Benzol.

Die nach der Extraktion des Glykols verbleibende stark alkalische Flüssigkeit wurde unter Eiskühlung vorsichtig mit Salzsäure versetzt und das ausgeschiedene Öl mit Äther aufgenommen. Nach dem Verjagen des Lösungsmittels blieb eine ölige Flüssigkeit zurück, welche bei guter Kühlung bald fest wurde. Der Körper liess sich gut aus Benzol umkrystallisieren. Die Borneol- β -propionsäure (Formel IV) bildet schöne weisse, rosettenartige Krystalle vom Smp. 82—83°; unter vermindertem Druck konnte sie nicht destilliert werden. Aus 20 gr Ester wurden 11,5 gr dieser Säure erhalten.

0,1235 gr Subst. gaben 0,3130 gr CO₂ und 0,1070 gr H₂O
 $C_{13}H_{22}O_3$ Ber. C 69,92 H 9,73%
 Gef. „ 69,12 „ 9,69%

Die Säure ist leicht löslich in Äther und in Alkohol, schwer in Benzol, Benzol und Wasser.

Reduktion des Methylenampher-essigsäure-äthylesters.

Es schien von vornherein praktischer zu sein, zur Gewinnung des Glykols direkt den Methylenampher-essigsäure-äthylester nach *Bouveault* und *Blanc* zu reduzieren, statt vom Camphyl-propionsäure-ester auszugehen. Die Reduktion wurde genau so ausgeführt, wie oben beschrieben. Die Ausbeute an Glykol war aber eine viel schlechtere, 35 gr Ester lieferten bloss 10 gr Glykol. Dafür entstand daneben in ziemlich erheblicher Menge das schon von *H. Rupe* und *Ernst Burckhardt*¹⁾ erhaltene γ -Lacton der γ -Oxycamphyl-propionsäure, vom Smp. 207°.

Anlagerung von Bromwasserstoff an Methylenampher-essigsäure.

3 gr der Säure wurden in wenig Eisessig gelöst, mit 20 cm³ bei 0° gesättigtem Eisessig-Bromwasserstoff vermischt und 2—3 Tage unter Eiskühlung stehen gelassen. Dann wurde auf Eis gegossen, die feste Substanz abgesogen und nach dem Trocknen aus einer Mischung

¹⁾ B. 49, 2547 (1916).

von Benzin und Benzol umkrystallisiert. Weisse Krystallnadeln; sie schmelzen unter Zersetzung bei 112°.

0,1465 gr Subst. gaben 0,0910 gr AgBr
 $C_{13}H_{19}O_3Br$ Ber. Br 26,38% Gef. Br 26,43%

δ-Lacton der Borneol-propionsäure. (Formel V.)

5 gr der Säure werden mit 100 cm³ 10-proz. Schwefelsäure in einen Kolben gebracht und dann mit Wasserdampf behandelt. Es destilliert sofort ein farbloses Öl über, das in Äther aufgenommen wird. Bei der Destillation unter 12—13 mm Druck ging das Lacton bei 167—168° als farbloses Öl sehr konstant über. 5 gr Säure ergaben 4 gr Lacton.

0,2470 gr Subst. gaben 0,6785 gr CO₂ und 0,2145 gr H₂O
 $C_{13}H_{20}O_2$ Ber. C 75,00 H 9,61%
 Gef. „ 74,94 „ 9,71%

Der Körper ist wenig löslich in Wasser, leicht löslich in Äther und Alkohol, auch beim Schütteln mit verdünnter Natronlauge wird er vollständig gelöst.

Verseifung des Lactons. Als 7 gr frisch destilliertes Lacton mit Natronlauge von 28% vermischt wurden, entstand eine feste Masse, die durch allmähliges Verdünnen mit Wasser in Lösung gebracht wurde. Dann kochte man noch eine halbe Stunde, liess erkalten, löste den festen Kolbeninhalt in Eiswasser auf und versetzte vorsichtig mit verdünnter Salzsäure. Das ausfallende Öl nahm man in Äther auf, der Äther wurde im Vakuum abgesogen und das zurückbleibende Öl in Benzin gelöst. Nach einigem Stehen krystallisierte ein weisser Körper aus. Nochmals aus Benzin umkrystallisiert, zeigte er den konstanten Smp. 111—112°.

0,2196 gr Subst. gaben 0,5570 gr CO₂ und 0,1880 gr H₂O
 $C_{13}H_{22}O_3$ Ber. C 69,03 H 9,73%
 Gef. „ 69,19 „ 9,58%

Diese neue Oxysäure, welche mit der oben beschriebenen Borneol-β-propionsäure vom Smp. 82—83° isomer ist, haben wir nur ein einziges Mal erhalten. Gewöhnlich entstand das δ-Lacton.

Bromhydrin des Trimethylen-bornyl-glykols. (Formel VI.)

8,5 gr Glykol wurden unter Eiskühlung portionenweise mit 16,2 gr Phosphortribromid versetzt, dann liess man über Nacht stehen und erhitzte schliesslich 3 Stunden auf dem Wasserbade unter häufigem Schütteln. Jetzt begann die Ausscheidung der phosphorigen Säure; wenn die überstehende Flüssigkeit ganz klar geworden war, wurde abdekantiert und auf Eis gegossen, das gelbe Öl in Äther aufgenommen und mehrmals mit Bicarbonatlösung durchgeschüttelt. Unter 12 mm Druck destillierte das Bromhydrin bei 142—144° als farbloses, klares Öl über.

0,1705 gr Subst. gaben 0,1264 gr AgBr
 $C_{13}H_{23}OBr$ Ber. Br 29,07 Gef. Br 31,55%

Aus dem Ergebnis der Analyse müssen wir schliessen, dass auch das Hydroxyl des Camphankernes ein wenig vom Tribromid angegriffen wurde. Ein Versuch, das Glykol durch Stehenlassen in bei 0° gesättigtem Eisessig-Bromwasserstoff zu bromieren, lieferte ein farbloses Öl, Sdp. 154—155°. Die Analyse aber zeigte, dass die Bromierung eine höchst unvollständige war.

0,1940 gr Subst. gaben 0,0325 gr AgBr
 $C_{13}H_{23}OBr$ Ber. Br 29,07% Gef. Br 7,31%

Das gleiche Ergebnis zeitigte auch ein Versuch, bei welchem mit Eisessig-Bromwasserstoff in zugeschmolzenem Rohr auf 100° erhitzt wurde.

Trimethylen-camphanoxyd. (Formel VII.)

4,5 gr Bromhydrin wurden mit dem 3—4-fachen Vol. von methylalkoholischem Kali (1 Teil Kaliumhydroxyd und 2 Teile Methylalkohol) unter Rückfluss 5 Stunden erwärmt, wobei sich bald Kaliumbromid abschied. Der überschüssige Alkohol wurde abdestilliert und darauf Wasserdampf eingeleitet, mit welchem ein leichtes, stark riechendes Öl überging. Nach dem Ausschütteln mit Äther, Waschen mit Bicarbonatlösung und Trocknen über Magnesiumsulfat destillierte die neue Verbindung unter 12 mm Druck bei 108—109°. Doch erhält man dieses Oxyd viel bequemer, wenn man direkt vom Glykol ausgeht. Man vermischt 25 gr Glykol mit 250 cm³ Schwefelsäure von 25% und leitet Wasserdampf hindurch, indem man dafür Sorge trägt, dass die im Kolben sich befindende Flüssigkeitsmenge konstant bleibt. Die Destillation dauert mehrere Stunden. Es wird mit Äther extrahiert, usw. Das Oxyd zeigt unter 14 mm Druck den Sdp. 110—112°. Um es vollständig rein zu erhalten, destillierten wir es zweimal über metallischem Natrium. 25 gr Trimethylen-bornyl-glykol lieferten 20 gr Oxyd. (87,7% der Theorie.)

0,1560 gr Subst. gaben 0,4605 gr CO₂ und 0,1590 gr H₂O
 0,2554 gr Subst. gaben 0,7545 gr CO₂ und 0,2605 gr H₂O
 $C_{13}H_{22}O$ Ber. C 80,41 H 11,34%
 Gef. „ 80,53; 80,59 „ 11,40; 11,41%

Das Oxyd ist ein leichtbewegliches, ganz farbloses Öl vom d_{4}^{20} 0,9709. Es ist wenig löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Äther. Der Geruch, der sehr intensiv, ja fast zu stark ist, um angenehm zu sein, erinnert sehr an den des Bornyl-acetates.

Refraktionsbestimmung:

| | | |
|--------------------------|-----------|-----------------------|
| t = 20° | abgelesen | |
| n _α = 1,48140 | 40° 25' | $d_{4}^{20} = 0,9709$ |
| n _D = 1,48386 | 40° 55' | |
| n _β = 1,48881 | 42° 23' | |
| | | Mol.-Gew. 194,16 |

| | M_α | M_D | M_β | $M_\beta - M_\alpha$ |
|------|------------|-------|-----------|----------------------|
| Ber. | 57,04 | 57,27 | 57,88 | 0,83 |
| Gef. | 56,95 | 57,20 | 57,71 | 0,76 |
| E M | -0,09 | 0,07 | 0,17 | 0,07 |

Man sieht, wie das Lichtbrechungsvermögen des Trimethylen-camphanoxydes mit der Berechnung sehr genau übereinstimmt. Sehr merkwürdig waren die Resultate der polarimetrischen Untersuchung:

In Substanz 0,5 dm - Rohr.

| | C | D | Hg (E) | F | d | $[\alpha]_F$ $[\alpha]_C$ | λ_α | λ_0^2 |
|-----------------|--------|--------|--------|--------|--------|------------------------------|------------------|---------------|
| α | - 0,28 | - 0,29 | - 0,30 | - 0,35 | | | | |
| $[\alpha]^{20}$ | - 0,58 | - 0,59 | - 0,63 | - 0,73 | 0,9709 | 1,25 | imag. | - 540888 |

Der Körper dreht so schwach, dass man geneigt ist, anzunehmen, er habe überhaupt keine optische Aktivität mehr. Wahrscheinlich ist die Rotationsdispersion normal, doch wagen wir nicht, dies bestimmt zu behaupten, da nach den neuesten Untersuchungen von *Rinderknecht*¹⁾ die Konstanten, die aus sehr kleinen Drehungen errechnet werden, nicht' mehr genügend zuverlässig sind.

Einwirkung von Bromwasserstoff auf Trimethylen-camphanoxyd. Wie liessen 5 gr Oxyd in einer Lösung von Eisessig, der bei 0° mit Bromwasserstoff gesättigt war, über Nacht wohlverschlossen stehen. Dann wurde auf Eis gegossen, das ausgeschiedene Öl in Äther aufgenommen und mit Bicarbonat durchgeschüttelt. Das Produkt der Reaktion war ein farbloses, angenehm riechendes Öl vom Sdp.₁₀ 144 bis 146°.

0,2001 gr Subst. gaben 0,0330 gr AgBr
 0,1815 gr Subst. gaben 0,0305 gr AgBr
 $C_{13}H_{23}OBr$ Ber. Br 29,07%
 Gef. „ 7,02; 7,15%

Das erwartete Bromhydrin (siehe oben) war zweifellos nicht entstanden, obgleich die Siedepunkte der beiden Körper nahe aneinander liegen.

Basel, Anstalt für Organische Chemie.

¹⁾ Helv. 8, 169 (1925).

Ein Übergang von Isatin zu einem Tetrahydro-chinazolin-Derivate

von H. Rupe und G. A. Guggenbühl.

(4. V. 25.)

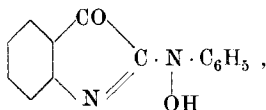
Die von *Rupe* und *Diehl*¹⁾ am Methylenampher-phenylhydroxylamin zuerst gemachte Beobachtung, dass diese Körper mit Thionylchlorid Stickstoff-Chloride geben, konnte in den meisten Fällen in der Folge bestätigt werden, so auch von *Stöcklin*²⁾ beim Kondensationsprodukt von Isatin mit Phenylhydroxylamin³⁾.

Indessen ist der von *Stöcklin* beschriebene schön gelbe Körper vom Smp. 179° nur einmal erhalten worden; bei der Wiederholung

¹⁾ *Rupe* und *Diehl*, *Helv.* **4**, 388 (1921); **5**, 906 (1922).

²⁾ *Rupe* und *Stöcklin*, *Helv.* **7**, 562 (1924).

³⁾ *Heller*, *Z. angew. Ch.* **37**, 1017 (1924), hat kürzlich die Meinung geäußert, die Konstitution dieses Körpers sei nicht die von uns angenommene

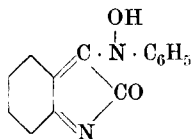


sondern die einer β -Verbindung.

Dem gegenüber ist zu betonen, dass unsere Verbindung auch aus α -Isatinchlorid und Phenylhydroxylamin entsteht, und dieser Befund wurde von uns neuerdings nachgeprüft und als durchaus richtig erkannt. Ferner haben wir es hier mit einer typischen „Enol-Reaktion“ zu tun, Phenylhydroxylamin kondensiert sich nur mit Körpern von der Formel $\text{—C}\cdot\text{OH}$, und nicht mit wahren Ketonen.

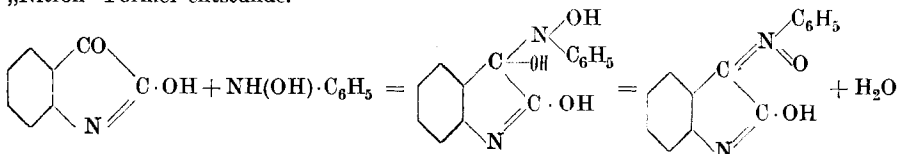
R

Wäre die Substanz von *Rupe* und *Stöcklin* ein β -Derivat, so könnte ihr nur die Formel



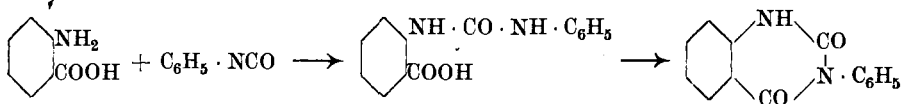
zuerteilt werden, was recht wenig wahrscheinlich ist. Vergl. *A. Hantzsch*, *B.* **58**, 685 (1925).

Einzig in Betracht zu ziehen wäre noch eine Anlagerung von Phenylhydroxylamin an die β -Ketogruppe, wobei dann unter Wasserabspaltung ein Körper von der „Nitron“-Formel entstünde.

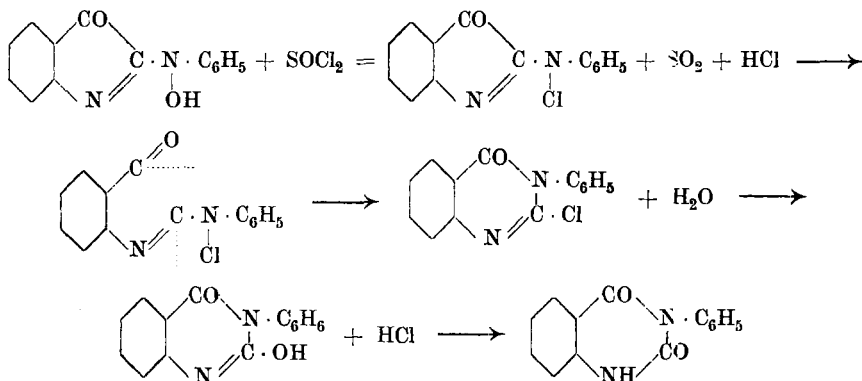


Eine solche Nitronformel ist recht wohl diskutierbar, wie in einer späteren Abhandlung gezeigt werden soll, dafür aber ist eine derartige Addition von uns nie beobachtet worden und ohne Analogie.

dieses Versuches erhielten wir, trotzdem wir die Arbeitsbedingungen vielfach veränderten, dies N-Chlorid nicht mehr, sondern es entstand, neben Isatin und Harzen, ein ganz anderer Körper, der weiss und in Alkalien leicht löslich war mit starker Fluorescenz. Diese Verbindung ist das schon vor längerer Zeit von *Busch*¹⁾ und von *Paal*²⁾ beschriebene 3-Phenyl-diketo-tetrahydro-chinazolin, welches diese Forscher aus Anthranilsäure und Phenylisocyanat dargestellt haben:



Der Übergang des Isatin-phenylhydroxylamines in dieses Chinazolin, unter dem Einflusse von Thionylchlorid und Wasser, bedeutet eine Öffnung des Indol-Fünfringes des Isatins und darauf folgend einen Schluss zu einem Sechsringe, wie sich dies ganz ungezwungen nach der Gleichung wiedergeben lässt:



Das als Zwischenprodukt entstehende Chlorderivat des Chinoxalins (seiner Enolform) liess sich nicht isolieren, unter der Einwirkung des Wassers wurde das Chlor herausgenommen.

Experimentelles.

10 gr ganz reines, trockenes Isatin-phenyl-hydroxylamin werden in einem Literkolben mit wenig absolutem Äther angefeuchtet und sodann mit 40—50 gr frisch destilliertem Thionylchlorid versetzt, der Kolben wird darauf sogleich mit einem Calciumchloridrohr verschlossen. Nach wenigen Augenblicken tritt, unter Entwicklung von Chlorwasserstoff und Schwefeldioxyd, eine stürmische Reaktion ein, die oft so heftig sein kann, dass das dunkelrote Reaktionsprodukt bis in den Kolbenhals hinaufgeschleudert wird. Man lässt dann noch einige Stunden stehen und giesst den erkalteten Kolbeninhalt auf zerstoßenes

¹⁾ *Busch*, B. 25, 2853 (1892).

²⁾ *Paal und Weil*, B. 27, 34, 977 (1894).

Eis. Das Reaktionsprodukt fällt in graubraunen Flocken aus, wird abgesogen und mit Wasser ausgewaschen; das farblose Filtrat enthält kleine Mengen von Anilin. Die im Vakuumexsiccator getrocknete, fein pulverisierte Substanz muss zunächst drei bis viermal mit Wasser ausgekocht werden, bis dieses sich nicht mehr färbt, wodurch 2—3 gr Isatin entfernt werden, die sich aus dem rotgelben Filtrate mit Äther extrahieren lassen. Der getrocknete Rückstand wird aus kochendem Alkohol unter Zusatz von etwas Tierkohle mehrmals umkrystallisiert. Man erhält weisse Krystallnadeln vom Smp. 272°.

0,1906 gr Subst. gaben 19,5 cm³ N₂ (12°, 736 mm)

0,1040 gr Subst. gaben 10,7 cm³ N₂ (12°, 736 mm)

C₁₄H₁₀O₂N₂ Ber. N 11,76% Gef. N 11,68; 11,76%

Molekulargewichtsbestimmung (in Campher nach *Rast*)

0,0069 gr Subst. in 0,1391 gr Campher, $\Delta = 8,4^0$

0,0118 gr Subst. in 0,3237 gr Campher, $\Delta = 6,0^0$

C₁₄H₁₀O₂N₂ Ber. Mol.-Gew. 238,1 Gef. Mol.-Gew. 236,2; 243,0

Der Körper zeigt alle charakteristischen Eigenschaften des von *Busch* und *Paal* beschriebenen Phenyl-diketo-tetrahydro-chinazolins, besonders auch die schöne, intensiv blau-violette Fluorescenz seiner Lösungen in Alkalilaugen. Um ganz sicher zu gehen, stellten wir die Verbindung nach den Angaben dieser Autoren dar, und konnten vollständige Übereinstimmung mit dem Körper aus Isatin-phenylhydroxylamin feststellen.

Basel, Anstalt für Organische Chemie.

Die Konfiguration des natürlichen l-Leucins

von P. Karrer, W. Jäggi und T. Takahashi.

(8. V. 25.)

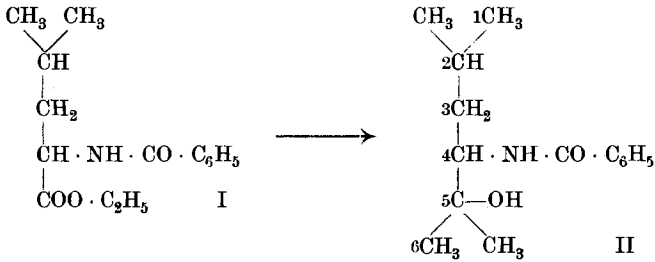
Für die natürlichen Aminosäuren l-Alanin¹⁾ (alte Bezeichnung d-Alanin), l-Serin¹⁾, l-Cystin¹⁾, l-Asparagin²⁾, l-Asparaginsäure²⁾ und l-Histidin³⁾ ist die gleiche l-Konfiguration bewiesen. Um auch das natürliche l-Leucin an diese Reihe anzuschliessen, haben wir folgende Reaktionen durchgeführt⁴⁾: N-Benzoyl-l-leucin-äthylester (I) wurde mit Methylmagnesiumsalz zu l-2-Methyl-5-methyl-4-benzoylamino-5-oxyhexan (II) umgesetzt.

¹⁾ E. Fischer und Raske, B. 40, 3717 (1907); 41, 893 (1908).

²⁾ P. Karrer, Helv. 6, 957 (1923).

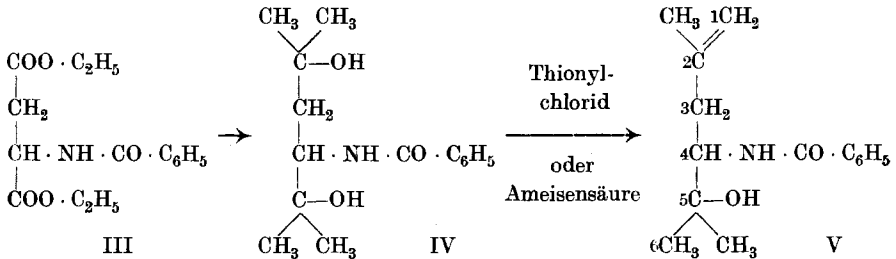
³⁾ W. Langenbeck, B. 58, 227 (1925).

⁴⁾ Mit Rücksicht auf die Arbeiten von *Thomas* und Mitarbeitern (Z. physiol. Ch. 144, 244 (1924)) über Einwirkung von Alkylmagnesiumsalzen auf Aminosäure-ester sei bemerkt, dass unsere Versuche bereits im Jahre 1921 begonnen wurden, und über die Anfänge derselben in der Diss. F. Locher, Zürich 1922, berichtet ist.



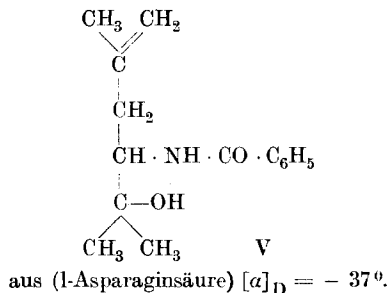
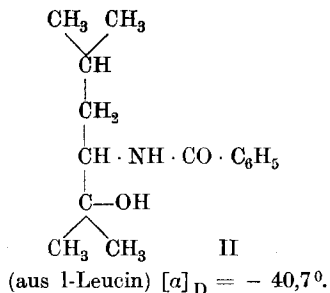
Dieses ist ein gut krystallisierter, weisser Körper. Smp. 113°. Er lenkt die Ebene des polarisierten Lichtes nach links ab. $[\alpha]_D = -40,7^\circ$ (in Alkohol). Seine Hydroxylgruppe lässt sich nach *Tschugaeff-Zerewitnoff* nachweisen, dagegen reagiert sie in der Kälte weder mit Thionylchlorid noch Phosphorpentachlorid.

Eine ganz ähnlich gebaute Verbindung kann nun aus der konfiguratив aufgeklärten l-Asparaginsäure bereitet werden. Ihr Ester (III) setzt sich mit Methylmagnesiumsalz zu einem Glykol IV (2-Methyl-5-methyl-2-oxy-5-oxy-4-benzoylamino-hexan) um, das unter der Wirkung von Thionylchlorid oder Ameisensäure 1 Mol. Wasser verliert und dadurch in 1-2-Methyl-5-methyl-4-benzoylamino-5-oxyhexen-1 (V) übergeht.



Die letztere Verbindung krystallisiert schwer; es ist uns nur gelungen, einen kleinen Anteil in Form breiter flacher Nadeln zu isolieren. Aber sowohl die ölige Substanz wie die Krystalle gaben dieselben Analysenresultate und nahezu gleiche spezifische Drehungen. $[\alpha]_D$ für krystallisierte Substanz $= -36,3^\circ$ (Alkohol), für das Öl $-37,0^\circ$.

Konstitutionell unterscheidet sich das aus natürlicher Asparaginsäure dargestellte 1-2-Methyl-5-methyl-4-benzoylamino-5-oxy-hexen-1 von dem aus natürlichem Leucin erhaltenen 1-2-Methyl-5-methyl-4-benzoylamino-5-oxy-hexan nur darin, dass es zwischen den Kohlenstoffatomen 1 und 2 eine Doppelbindung hat. Diese wird natürlich keinen wesentlichen Einfluss auf das Drehungsvermögen und speziell keinen auf die Drehungsrichtung ausüben. In der Tat liegen die spezifischen Drehungen der beiden konstitutionell verwandten Stoffe so nahe, dass über die Gleichartigkeit ihrer Konfiguration kein Zweifel möglich ist.



Wir haben uns bemüht, das Hexenderivat V zu II zu reduzieren. Bisher ist uns indessen die katalytische Reduktion mittels Wasserstoff und Platin noch nicht gelungen.

Die beschriebenen Versuche zeigen, dass natürliches Leucin, wie die anderen konfigurativ aufgeklärten natürlichen Aminosäuren, l-Konfiguration besitzt.

Experimenteller Teil.

l-2-Methyl-5-methyl-4-benzoylamino-5-oxy-hexan. (Formel II.)

Zu einer Ätherlösung von Methylmagnesiumjodid, die aus 9,1 gr Magnesiumspänen, 53,9 gr Methyljodid und etwas Äther bereitet ist, lässt man 35 gr l-Benzoyl-leucin-äthylester fließen. Dann erwärmt man eine halbe Stunde auf dem Wasserbad, zersetzt die Reaktionsmasse durch Eisstückchen, säuert mit Salzsäure schwach an und trennt die Ätherschicht ab. Letztere wird mit Wasser gewaschen, mit Calciumchlorid getrocknet, hernach der Äther verdampft. Es bleibt ein gelblich gefärbtes Öl zurück, das im Hochvakuum destilliert werden kann; es scheint nicht einheitlich zu sein. Nach kurzem Stehen begann das Destillat teilweise zu krystallisieren; durch etwas Benzolzusatz wird die Ausscheidung befördert. Die Krystallmasse wurde abgenutscht und hierauf mehrmals, bis zum konstanten Schmelzpunkt, aus Benzol umkrystallisiert. Man erhält das l-2-Methyl-5-methyl-4-benzoylamino-5-oxyhexan in weissen Nadeln; sie schmelzen bei 113° . Ausbeute 6,5 gr¹⁾.

Nach dem Trocknen bei 85° im Vakuum ergab die Analyse:

0,00779 gr Subst. gaben 0,02067 gr CO_2 und 0,006405 gr H_2O

0,01767 gr Subst. gaben 0,89 cm^3 N_2 (18° , 725 mm).

| | | | | | | |
|--|--------|-------|---|------|---|-------|
| $\text{C}_{15}\text{H}_{23}\text{O}_2\text{N}$ | Ber. C | 72,23 | H | 9,32 | N | 5,62% |
| | Gef. „ | 72,37 | „ | 9,20 | „ | 5,64% |

Polarisation in Alkohol:

$$[\alpha]_D^{18} = \frac{-0,49 \times 8,3180}{1 \times 0,7942 \times 0,1259} = -40,76^\circ.$$

Die Verbindung ist leicht löslich in Äther, Alkohol, ziemlich leicht in Benzol. Wasser löst erst in der Hitze reichlicher, ebenso Ligroin.

¹⁾ Die beim Umsatz entstehenden, nicht krystallisierten Nebenprodukte haben wir nicht untersucht.

Eine Reihe von Versuchen wurde angesetzt, um die Verbindung mit Thionylchlorid oder Phosphorpentachlorid bei gewöhnlicher Temperatur zum Umsatz zu bringen; eine sichtbare Reaktion trat dagegen nicht ein, vielmehr liess sich aus der Reaktionsmasse der grösste Teil des Ausgangsmaterials wieder unverändert zurückgewinnen.

l-2-Methyl-5-methyl-2-oxy-5-oxy-4-benzoylamino-hexan. (Formel IV.)

Zu einer Lösung von Methylmagnesiumsalz in Äther, die aus 30,6 gr Methyljodid und 7,5 gr Magnesium bereitet wurde, lässt man eine ätherische Lösung von 10,4 gr N-Benzoyl-l-asparaginsäure-äthylester unter Rühren ziemlich rasch zufließen. Hierauf wird eine Stunde auf dem Wasserbad erwärmt, der Überschuss an *Grignard*'scher Verbindung durch vorsichtige Zugabe von Wasser zersetzt, die Flüssigkeit mit Salzsäure schwach angesäuert und die Ätherlösung abgetrennt. In letzterer ist nur wenig Reaktionsprodukt gelöst, die Hauptmenge desselben enthält die wässrige Schicht. Sie wird nun so häufig mit Chloroform ausgezogen, bis dieses keine Substanz mehr aufnimmt. Die vereinigten Chloroformextrakte hinterlassen beim Verdampfen einen krystallisierten Rückstand, der aus Benzol umkrystallisiert wird. Smp. 148°. Ausbeute an reiner Verbindung 3,2 gr.

0,010190 gr Subst. gaben 0,02539 gr CO₂ und 0,007935 gr H₂O

| | | | | |
|--|--------|-------|---|-------|
| C ₁₅ H ₂₃ O ₃ N | Ber. C | 67,87 | H | 8,68% |
| | Gef. „ | 67,95 | „ | 8,77% |

0,16416 gr Subst. in Wasser; Gesamtgew. der Lösung 9,614 gr

l = 0,5 dm; d = 1,0; α_D²⁰ = - 0,14°; [α]_D²⁰ = - 16,4°.

l-2-Methyl-5-methyl-5-oxy-4-benzoylamino-hexen-1. (Formel V.)

5 gr der vorbeschriebenen Substanz wurden langsam in 15 gr gut gekühltes, frisch destilliertes Thionylchlorid eingetragen. Eine sehr heftige, von Chlorwasserstoffentwicklung begleitete Reaktion ist bemerkbar. Dann destilliert man den Überschuss des Thionylchlorids im Vakuum bei 30—35° ab, nimmt den Rückstand unter guter Kühlung in Wasser auf, und schüttelt mit Äther aus. Der Ätherrückstand wird im Vakuum destilliert. Bei ca. 1 mm Druck ging er zwischen 145 und 150° über. Die Analyse führte zu folgenden Werten:

0,008385 gr Subst. gaben 0,022220 gr CO₂ und 0,00623 gr H₂O

| | | | | |
|--|--------|-------|---|-------|
| C ₁₅ H ₂₁ O ₂ N | Ber. C | 72,82 | H | 8,55% |
| | Gef. „ | 72,22 | „ | 8,31% |

0,0496 gr in Alkohol; Gesamtgew. der Lösung 6,1225 gr

l = 0,5 dm; d = 0,80; α_D = - 0,12°; [α]_D = - 37,0°.

Bei längerem Stehen des Öles erstarrte ein kleiner Teil krystallin; er wurde auf Ton abgepresst und hernach zweimal aus Benzol um-

krystallisiert. Das so erhaltene krystallisierte 1-2-Methyl-5-methyl-5-oxy-4-benzoylamino-hexen-1 schmolz bei 134°.

0,008115 gr Subst. gaben 0,021540 gr CO₂ und 0,006290 gr H₂O

C₁₅H₂₁O₂N Ber. C 72,82 H 8,55%

Gef. „ 72,39 „ 8,67%

0,0182 gr Subst. in Alkohol; Gesamtgew. der Lösung 2,20 gr

l = 0,25 dm; d = 0,80; α_D = - 0,06°; [α]_D = - 36,3°.

Alle Versuche, das Hexanderivat durch Reduktion mit Platin und Wasserstoff, zu reduzieren, schlugen bisher fehl. Die vorhandene Kohlenstoffdoppelbindung lässt sich indessen leicht durch Kaliumpermanganat nachweisen.

Das gleiche 1-2-Methyl-5-methyl-5-oxy-4-benzoylamino-hexen-1 bildet sich aus 2-Methyl-5-methyl-2-oxy-5-oxy-4-benzoylamino-hexan (Formel IV) durch Behandeln mit wasserfreier Ameisensäure in der Wärme.

Zürich, Chemisches Laboratorium der Universität.

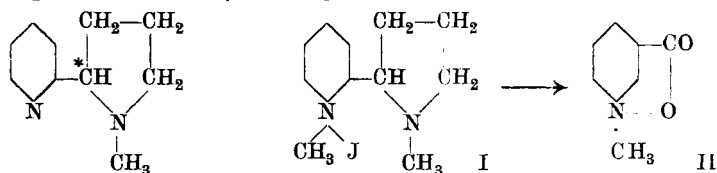
Die Konfiguration des Nicotins. Optisch aktive Hygrinsäure

von P. Karrer und Rose Widmer.

(8. V. 25.)

In unserer Kenntnis über den Bau der Nicotinmolekel liegt noch eine Lücke; sie betrifft den sterischen Bau dieses optisch aktiven Alkaloïds. Im Zusammenhang mit Arbeiten über die Konfiguration der Aminosäuren haben wir diese Frage gelöst.

Der Pyridinrest des Nicotins kann bekanntlich durch Oxydation des Nicotins leicht als Nicotinsäure abgelöst werden¹⁾; hierbei wird aber der Pyrrolidinring vollkommen zerstört. Auch als man Nicotin-jodmethylat (I) mit Permanganat oxydierte, liess sich nur Trigonellin (II) als Abbauprodukt fassen²⁾; der Pyridinkern erwies sich als der stabilere.



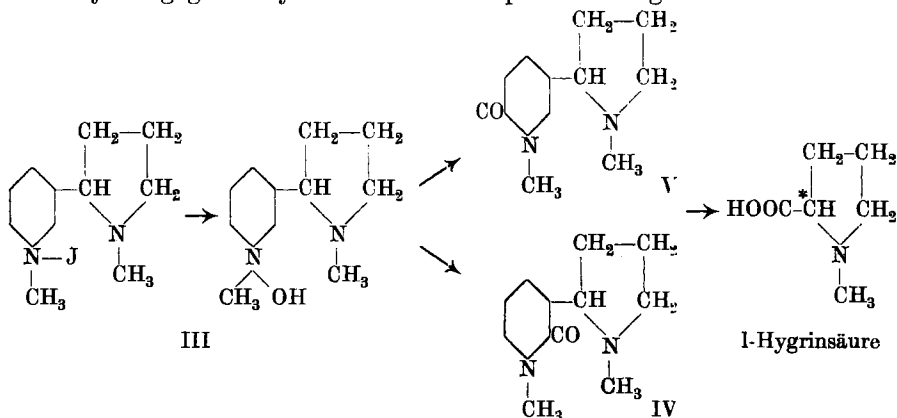
Einzig bei der Oxydation von Nicotin mit Silberoxyd gelang es A. Pictet³⁾, in kleiner Ausbeute N-Methylpyrrolidin zu isolieren.

¹⁾ Huber, A. 141, 271 (1867); B. 3, 849 (1870); Weidel, A. 165, 330 (1873); Winterstein, Weinhagen, Z. physiol. Ch. 100, 181 (1917); Laiblin, A. 196, 137 (1879).

²⁾ A. Pictet und Genequand, B. 30, 2122 (1897).

³⁾ B. 38, 1951 (1905).

Um den Pyridinkern leichter abbaufähig zu machen, haben wir ihn zuerst substituiert. Wir verwandelten Nicotin-Py-jodmethylat (Formel III) durch Oxydation mit Kaliumferricyanid in den N-Methylpyridonkörper IV oder V, für den wir den Namen N-Methyl-nicoton wählen¹⁾. Durch den Eintritt des Sauerstoffs in den Pyridinring ist dieser jetzt gegen Oxydationsmittel empfindlicher geworden.



Durch Chromsäure wird N-Methyl-nicoton mit einer Ausbeute von 25% zu l-Hygrinsäure abgebaut. Damit ist eine verhältnismässig glatte Ablösung der Pyrrolidinhälfte des Nicotins erzielt.

Die optisch aktive Hygrinsäure war bisher unbekannt. Vielleicht hat sie *Liebermann*²⁾ in der Hand gehabt, als er sein l-Hygrin zu Hygrinsäure abbaute; auf optische Aktivität wurde sie jedoch nicht geprüft.

l-Hygrinsäure krystallisiert, wie das Racemat, mit 1 Mol. H₂O, welches sie indessen schwerer als die inaktive Verbindung verliert; die Trocknungstemperatur muss so hoch gewählt werden, dass hierbei bereits beim Trocknen partielle Zersetzung eintritt. Die Krystalle sind zu Büscheln vereinigte Nadeln. Den Schmelzpunkt des Monohydrates fanden wir scharf bei 116°. Das wasserfreie Racemat schmilzt bei 169—170^{0a}), dessen Monohydrat aber auch viel tiefer; *Liebermann* gibt dafür unscharfes Schmelzen zwischen 85 und 130⁰ an. $[\alpha]_{18}^D$ in Wasser beträgt für l-Hygrinsäure-monohydrat -80.1°. Daraus berechnet sich als spezifische Drehung für die wasserfreie Substanz -91,3°.

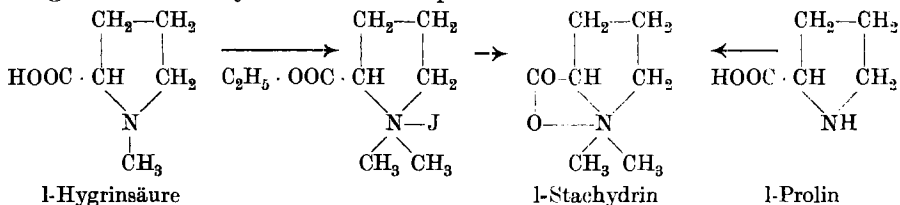
Das Kupfersalz der l-Hygrinsäure hat dieselben charakteristischen Eigenschaften wie dasjenige der d,l-Hygrinsäure. Es ist in Chloroform mit blauer Farbe löslich, die beim Verdünnen in blaurot und rot umschlägt. Durch Ätherzusatz zur Chloroformlösung wird es in Form schöner blauer Nadeln abgeschieden, die normal zusammengesetzt sind $((C_6H_{10}O_2N)_2Cu)$.

¹⁾ Zwischen Formel IV und Formel V können wir noch keine Entscheidung treffen.

²⁾ B. 24, 409 (1891); 28, 580 (1895); 29, 2050 (1896).

³⁾ *Willstätter, Ettlinger*, A. 326, 91 (1903).

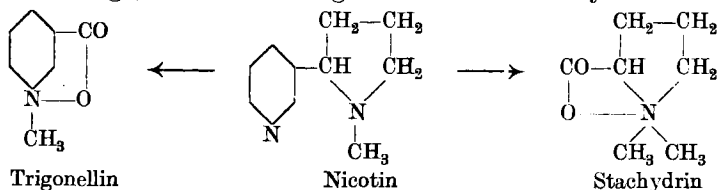
Aus der l-Hygrinsäure haben wir durch Methylieren mittelst Methyljodid und Silberoxyd optisch aktives Stachydrin, und zwar die natürlich vorkommende l-Form erhalten. Die spezifische Drehung für unser l-Stachydrin-hydrochlorid betrug $-26,7^\circ$, diejenige des natürlichen Stachydrin-hydrochlorids ist $-26,2^\circ$ ¹⁾. Das durch Abbau aus Nicotin dargestellte Stachydrin ist also optisch rein.



Da andererseits l-Stachydrin auch aus natürlichem l-Prolin durch Methylieren hervorgeht²⁾, so ist damit der Beweis geliefert, dass die drei natürlichen Pyrrolidin-Verbindungen l-Prolin, l-Stachydrin und l-Nicotin dieselbe Konfiguration besitzen. Wenn wir in den Besitz von Hygrin gelangt sind, wollen wir auch dieses Alkaloid durch Abbau zur aktiven Hygrinsäure mit den erwähnten drei Stoffen konfiguratativ verbinden.

Alle natürlichen Aminosäuren, die bisher konfiguratativ erforscht wurden (einerseits Alanin, Serin, Cystin, Asparaginsäure, Histidin, Leucin, andererseits Phenylalanin, Tyrosin, Dioxy-phenylalanin) haben dieselbe Konfiguration (l-), und für die anderen natürlichen Aminosäuren (also auch das Prolin), trifft dies mit höchster Wahrscheinlichkeit ebenfalls zu³⁾. Andererseits scheint auch den natürlichen linksdrehenden α -Oxysäuren die gleiche l-Konfiguration zuzukommen⁴⁾. An diese schliesst sich nunmehr die Konfiguration des natürlichen Nicotins und natürlichen Stachydrins an, so dass sich mehr und mehr ein Gesetz herauszuschälen scheint, des Inhalts, dass *Naturprodukte, die nur ein asymmetrisches C-Atom besitzen, das eine Amino- oder Hydroxylgruppe trägt, vorzugsweise in der gleichen l-Konfiguration auftreten*⁵⁾.

Durch geeignete Wahl der Oxydationsbedingungen ist man nunmehr in der Lage, Nicotin zu Trigonellin oder l-Stachydrin abzubauen:



¹⁾ Yoshimura und G. Trier, Z. physiol. Ch. **77**, 290 (1912).

²⁾ R. Engeland, B. **42**, 2965 (1909).

³⁾ Abderhalden, Z. physiol. Ch. **130**, 203 (1923); C. W. Clough, Soc. **113**, 526 (1918); P. Karrer, O. Schneider und A. P. Smirnoff, Helv. **7**, 1042 (1924).

⁴⁾ Clough, Soc. **113**, 526 (1918); K. Freudenberg, B. **57**, 1547 (1924).

⁵⁾ Bekanntlich gibt es einige Substanzen, die in beiden aktiven Formen natürlich vorkommen. (Mandelsäure, Milchsäure etc.). Die l-Formen überwiegen meistens.

Experimenteller Teil.

*N-Methyl-nicoton*¹⁾. (Formel IV oder V.)

100 gr jodwasserstoffsäures Salz des Nicotin-Py-jodmethylates (Formel III) werden in 250 cm³ Wasser gelöst; andererseits vereinigt man eine Lösung von 65 gr Kaliumhydroxyd in 50 cm³ Wasser mit einer solchen von 150 gr Kaliumferricyanid in 500 cm³ Wasser und gibt diese Flüssigkeit unter Eiskühlung allmählich zur Lösung des Jodmethylates. Nach einigen Minuten sättigt man die Reaktionsflüssigkeit mit festem Kaliumcarbonat, beginnt diese mit Benzol auszuschütteln, und wiederholt diese Extraktion vier- bis fünfmal. Die vereinigten Benzolextrakte hinterlassen beim Eindampfen ein dickes, etwas bräunlich gefärbtes Öl, das durch Vakuumdestillation gereinigt wird. Unter 0,9 mm ging das *N-Methyl-nicoton* fast bis zum letzten Tropfen konstant bei 143—145° über. Ausbeute 8,0 gr.

Nach dem Abkühlen und Reiben krystallisierte das Destillat fast vollständig. Darauf wurde die Verbindung aus tiefsiedendem Petroläther umkrystallisiert und so in rein weissen, langen Nadeln erhalten. Das *N-Methyl-nicoton* schmilzt bei 80°, ist sehr leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Wasser; in kaltem Petroläther und Ligroin ist die Löslichkeit gering, in heissem besser.

0,012510 gr Subst. gaben 0,031465 gr CO₂ und 0,009470 gr H₂O

0,009510 gr Subst. gaben 0,024070 gr CO₂ und 0,006970 gr H₂O

C₁₁H₁₆ON₂ Ber. C 68,71 H 8,38%

Gef. „ 68,61; 69,04 „ 8,47; 8,20%

0,1958 gr Subst. gelöst in Wasser. Gesamtgewicht der Lösung 13,343 gr

$\alpha_D = -0,82^\circ$; $l = 1$ dm; $d = 1,0$. Somit $[\alpha]_D = -55,87^\circ$.

Bei der Titration verhält sich das *N-Methyl-nicoton*, wie es die Formel erwarten lässt, als einsäurige Base. (Indikator Methylorange.)

0,1094 gr Subst. beanspruchten 5,6 cm³ n. HCl zur Neutralisation, d. h. genau die theoretisch erforderliche Menge.

Oxydation des N-Methyl-nicotons zu l-Hygrinsäure.

10 gr *N-Methyl-nicoton* werden in 200 cm³ Wasser gelöst und dazu eine Chromsäurelösung gegeben, die aus 46 gr Chromtrioxyd, 68 gr konz. Schwefelsäure und 300 cm³ Wasser bereitet wurde. Man lässt nun die Flüssigkeit sieben Stunden am Rückflusskühler kochen, zerstört hierauf die überschüssige Chromsäure durch Einleiten von Schwefeldioxyd, verjagt den Überschuss des letzteren durch kurzes Kochen und fällt schliesslich Schwefelsäure und Chromverbindungen gemeinsam durch Zugabe heisser Bariumhydroxydlösung aus. Die Fällung soll so ausgeführt werden, dass weder überschüssige Schwefelsäure noch überschüssiges Bariumhydroxyd vorhanden sind. Nun wird vom Niederschlag heiss abgesaugt, dieser wiederholt mit heissem

¹⁾ Diese Verbindung hat Hr. Dr. M. Keller bearbeitet.

Wasser ausgekocht, die Filtrate stark konzentriert und zur Gewinnung des hydrinsäuren Kupfers 10 Minuten mit Kupfercarbonat gekocht. Dabei wird die Lösung tief blau. Nach dem Abfiltrieren des nicht verbrauchten Kupfercarbonates dampft man das blaue Filtrat auf dem Wasserbad zur Trockene ein und extrahiert den Rückstand mit Chloroform. Das hydrinsäure Kupfer ist im Gegensatz zum Prolin-kupfer in Chloroform löslich. Wird die ziemlich konzentrierte Chloroform-lösung bis zur Trübung mit Äther versetzt, so krystallisiert das Kupfersalz in tiefblauen Nadeln aus. Ausbeute 2,0 gr, d. i. ca. 25%. Die Analyse gab nach dem Trocknen folgende Werte:

0,009845 gr Subst. gaben 0,016290 gr CO₂ und 0,005590 gr H₂O
 0,007895 gr Subst. gaben 0,62 cm³ N₂ (19°, 725 mm)
 (C₆H₁₀O₂N)₂Cu Ber. C 45,04 H 6,30 N 8,76%
 Gef. „ 45,14 „ 6,35 „ 8,73%

Zur Gewinnung der l-Hygrinsäure wird das Kupfersalz in wenig Wasser gelöst, mit Schwefelwasserstoff zerlegt, und das vom Schwefelkupfer getrennte Filtrat zur Trockene verdampft. Den krystallin erstarrten Rückstand löst man in sehr wenig absolutem Alkohol und setzt tropfenweise Äther bis zur beginnenden Trübung hinzu. In wenigen Minuten krystallisiert dann die l-Hygrinsäure (Monohydrat) in zu Drusen vereinigten Nadeln. Smp. nach mehrmaligem Umkrystallisieren 116°.

Analyse der exsiccator-trockenen Substanz:

0,011020 gr Subst. gaben 0,019860 gr CO₂ und 0,008700 gr H₂O
 C₆H₁₁O₂N · H₂O Ber. C 48,95 H 8,90%
 Gef. „ 49,17 „ 8,83%
 0,1075 gr Subst. in Wasser. Gesamtgewicht der Flüssigkeit 6,7294 gr
 l = 0,5 dm; d = 1,00; α_D = - 0,64°; [α]_D = - 80,12°.

Überführung von l-Hygrinsäure in l-Stachydrin.

0,4 gr l-Hygrinsäure wurden in 8 cm³ Methylalkohol gelöst, dazu 2,32 gr Methyljodid und 2,0 gr trockenes Silberoxyd gefügt, und die Flüssigkeit ³/₄ Stunden auf dem kochenden Wasserbad erhitzt. Wir filtrierten den Silberjodidniederschlag heiss ab, kochten ihn noch mit Methylalkohol aus, machten das Filtrat mit Salzsäure deutlich kongosauer und dampften es dann im Vakuum zur Trockene ein. Der Rückstand, aus l-Stachydrin-chlorhydrat bestehend, wird aus sehr wenig absolutem Alkohol umkrystallisiert und die Verbindung so in weissen, dicken Nadeln und Prismen erhalten. Sie zeigt alle Eigenschaften des natürlichen Stachydrin-chlorhydrates.

0,01182 gr Subst. gaben 0,020285 gr CO₂ und 0,008400 gr H₂O.
 C₇H₁₄O₂N · Cl Ber. C 46,77 H 7,85%
 Gef. „ 46,81 „ 7,95%
 0,0682 gr Subst., gelöst in Wasser. Gesamtgewicht der Flüssigkeit 2,1698 gr
 l = 0,25 dm; α_D = - 0,21°; [α]_D = - 26,72°.

Zürich, Chemisches Laboratorium der Universität.

Über die Salze einiger aromatischer Carbonsäuren und deren Löslichkeit

von Fritz Ephraim und Alfred Pfister.

(11. V. 25.)

In Fortsetzung unserer kürzlich erschienenen Arbeit über die Löslichkeit von Salzen aromatischer Sulfonsäuren¹⁾ lassen wir nunmehr Mitteilungen über analoge Untersuchungen an Carbonsäuren folgen. Die Löslichkeit von 67 Salzen der

| | |
|---------------------|-----------------------|
| Benzoësäure, | 4-Chlorbenzoësäure, |
| Zimtsäure, | 4-Oxybenzoësäure, |
| 4-Nitrobenzoësäure, | 4-Methoxy-benzoësäure |

wurde bei 20° bestimmt. In den folgenden Tabellen sind die Salze in gleicher Weise wie früher bei den Sulfonsäuren geordnet. Untersuchungen der Löslichkeit über ein grösseres Temperaturintervall sind im Gange.

Benzoësaure Salze

| | Mol. H ₂ O | gr Salz ²⁾ im Liter | Normal. der Lösung ³⁾ |
|----|--------------------------|-----------------------------------|-------------------------------------|
| Mg | 4 | 63,64 | 0,239 |
| Mn | 2 | 48,20 | 0,162 |
| Sr | 1 | 49,53 | 0,150 |
| Ba | 2 | 49,55 | 0,130 |
| Ca | 2 | 28,27 | 0,100 |
| Cd | 2 | 33,40 | 0,094 |
| Zn | 1 | 20,48 | 0,067 |
| Ni | 3 (6) | 12,91 | 0,043 |
| Co | 4 | 10,13 | 0,034 |
| Ag | — | 2,17 | 0,0095 |
| Hg | 1 | 2,09 | 0,0047 |
| Pb | 1 | 1,79 | 0,0040 |
| Cu | 4 | 1,00 | 0,0033 |

Zimtsaure Salze

| | Mol. H ₂ O | gr Salz ²⁾ im Liter | Normal. der Lösung ³⁾ |
|----|--------------------------|-----------------------------------|-------------------------------------|
| Mg | 4 | 12,25 | 0,0384 |
| Sr | 4 | 14,00 | 0,0367 |
| Ca | 3 | 3,40 | 0,0102 |
| Co | 2 | 3,02 | 0,0086 |
| Ni | 2 | 2,93 | 0,0083 |
| Mn | 2 | 2,14 | 0,0061 |
| Zn | 2 | 1,50 | 0,0042 |
| Pb | 2 | 1,41 | 0,0028 |
| Ba | 2 | 0,444 | 0,0010 |
| Cd | 2 | 0,374 | 0,00092 |
| Cu | — | 0,304 | 0,00085 |
| Ag | — | 0,212 | 0,00083 |

¹⁾ Helv. **8**, 229 (1925).

²⁾ Hier wie im folgenden stets auf wasserfreies Salz berechnet.

³⁾ Grammatome Metall im Liter.

4-Nitro-benzoësäure Salze

| | Mol. H ₂ O | gr Salz im Liter | Normal. der Lösung |
|----|--------------------------|---------------------|-----------------------|
| Ca | 6 | 25,48 | 0,068 |
| Mg | 6 | 18,40 | 0,052 |
| Mn | 6 | 13,41 | 0,035 |
| Sr | 8 | 13,40 | 0,032 |
| Co | 6 | 8,93 | 0,023 |
| Ni | 8 | 7,77 | 0,020 |
| Zn | 2 | 5,56 | 0,014 |
| Cd | 2 | 4,45 | 0,010 |
| Ag | 0 | 1,70 | 0,0062 |
| Cu | 1 | 1,61 | 0,0041 |
| Pb | 0 | 1,59 | 0,0030 |
| Ba | 0 | 1,27 | 0,0027 |

4-Chlor-benzoësäure Salze

| | Mol. H ₂ O | gr Salz im Liter | Normal. der Lösung |
|----|--------------------------|---------------------|-----------------------|
| Co | 4 | 17,20 | 0,046 |
| Sr | 4 | 13,41 | 0,034 |
| Mn | 2 | 11,57 | 0,027 |
| Ca | 3 | 7,37 | 0,021 |
| Cd | 2 | 7,79 | 0,0184 |
| Ni | 4 | 6,60 | 0,0178 |
| Zn | 2 | 6,49 | 0,0172 |
| Cu | 2 | 1,92 | 0,0051 |
| Ag | 0 | 1,08 | 0,0041 |
| Ba | 1 | 1,09 | 0,0024 |
| Pb | 2 | 0,78 | 0,0015 |

4-Oxy-benzoësäure Salze

| | Mol. H ₂ O | gr Salz im Liter | Normal. der Lösung |
|----|--------------------------|---------------------|-----------------------|
| Sr | 1 | 110,98 | 0,307 |
| Ca | 4 | 83,66 | 0,254 |
| Mn | 8 | 33,24 | 0,101 |
| Zn | 8 | 16,87 | 0,050 |
| Co | 7 | 12,54 | 0,038 |
| Ni | 7 | 8,71 | 0,021 |
| Ag | 3 | 2,72 | 0,011 |
| Pb | 2 | 4,70 | 0,0097 |
| Ba | 2 | 3,67 | 0,0074 |
| Cu | 7 | 2,42 | 0,0071 |

4-Methoxy-benzoësäure Salze

| | Mol. H ₂ O | gr Salz im Liter | Normal. der Lösung |
|----|--------------------------|---------------------|-----------------------|
| Ca | 3 | 25,250 | 0,073 |
| Sr | 1 | 16,975 | 0,044 |
| Mn | 3 | 14,520 | 0,0406 |
| Zn | 1 | 11,740 | 0,0319 |
| Co | 3 | 9,934 | 0,0275 |
| Cd | 1 | 4,020 | 0,0097 |
| Ag | 0 | 0,518 | 0,0020 |
| Ba | 1 | 0,752 | 0,0017 |
| Pb | 1 | 0,486 | 0,0009 |

Aus diesen Daten ergibt sich folgendes: Vergleicht man die Löslichkeit der Benzoate mit derjenigen ihrer in p-Stellung substituierten Salze, so findet man durchweg eine Verringerung bei den letzteren, wenn die Normalität der Lösung als Massstab gewählt wird. Einzig das Strontium- und Calciumsalz der 4-Oxybenzoësäure ist leichter löslich als die entsprechenden Salze der Benzoësäure, wie überhaupt die Löslichkeitsherabsetzung durch Substitution mit Hydroxyl geringer ist als diejenige durch Substitution mit Nitro, Chlor oder Methoxy in p-Stellung. Der Grössenordnung nach ist die Herabsetzung durch alle vier Substituenten einigermaßen ähnlich. In allen Fällen gehören die Silber-, Kupfer-, Barium- und Bleisalze zu den schwerstlöslichen, nur das Bariumsalz der Benzoësäure ist leichter löslich. Auch ihre Krystallform, auf die bei der experimentellen Beschreibung näher eingegangen wird, zeigt, dass diese Salze einem anderen Typus angehören,

wie z. B. die des Mangans, Magnesiums, Nickels usw., die sich häufig dadurch auszeichnen, dass der Beginn der Krystallisation längere Zeit auf sich warten lässt, auch wenn die Salze, einmal ausgefallen, schwer löslich sind. Auch hierüber näheres im experimentellen Teil.

Unter den sechs Carbonsäuren befinden sich nicht weniger als vier, bei denen die Löslichkeit des Strontiumsalzes nicht die Mittelstellung zwischen der des Calcium- und Bariumsalzes einnimmt, sondern grösser ist, als die beider anderen¹⁾. Auch wo dies nicht der Fall ist — beim Nitro- und Methoxyderivat —, ist der Sprung zwischen der Löslichkeit des Barium- und Strontiumsalzes sehr viel grösser, als der zwischen Calcium- und Strontiumsalz. Auch bei den Salzen der Sulfosäuren nimmt das Strontiumsalz in seiner Löslichkeit zuweilen eine Eckstellung ein, z. B. bei der Naphthalin-5-chlor-1-sulfosäure²⁾, aber meist scheint dies dort nicht der Fall zu sein.

Sehr stark herabgesetzt ist die Löslichkeit der zimtsauren Salze gegenüber derjenigen der benzoësauren. Hier scheinen bereits diejenigen Salze dem schwerlöslichen Typus anzugehören, die, wie das Kobalt-, Mangan- oder Zinksalz, bei den anderen Säuren den leichtlöslichen Typus haben. Sehr lehrreich ist in dieser Beziehung die *Art der Ausscheidung* der Salze, z. B. der enorme Unterschied in der Ausscheidungsgeschwindigkeit des Nickel- und Kobaltsalzes, auf die bereits hingewiesen wurde: erst nach Bildung des schwerlöslichen Typus tritt überhaupt Abscheidung ein.

Dass die schwerlöslichen Salze sich oft auch durch besonders geringen Wassergehalt auszeichnen, ist nicht überraschend, besonders wenn man die Wasserähnlichkeit der Gesamtmolekel als einen Faktor ihrer Mischbarkeit mit Wasser, ihrer Löslichkeit, ansieht. Dennoch ist ein genauer Parallelismus zwischen Wassergehalt und Löslichkeit, wie zu erwarten, nicht vorhanden. Wir finden ihn bei der Zimtsäure, recht angenähert auch bei der 4-Nitrobenzoësäure, aber sonst höchstens andeutungsweise. Dass die Barium-, Strontium-, Calcium-, Blei- und Silbersalze so selten einen hohen Wassergehalt aufweisen, erklärt sich aus der grossen Raumerfüllung der ersteren vier, und der Einwertigkeit des letzten Metalles. Das Zink- und besonders das Cadmiumsalz bildet oft das Zwischenglied zwischen der wasserarmen und wasserreichen Salzgruppe.

Bei den sulfonsauren Salzen³⁾ zeigt sich der *Löslichkeitsrückgang mit Vergrösserung des organischen Kerns* sehr schön in der Reihe Benzol-, Naphthalin-, Anthracensulfonsäure. Die früher betonte verminderte Löslichkeit der Salze der Naphthalin-2-sulfonsäure gegenüber denjenigen der Naphthalin-1-sulfonsäure⁴⁾ ist in gleicher Weise erkennbar bei denen der Anthracen-2- bzw. 1-sulfonsäure. Die Salze der Anthracen-2-sulfonsäure zeichnen sich durch ganz besondere Schwerlöslichkeit aus.

¹⁾ Vgl. B. 55, 3476 (1922).

³⁾ Helv. 8, 229 (1925).

²⁾ Helv. 8, 240 (1925).

⁴⁾ B. 54, 971 (1921).

Ein Liter ihrer Lösung enthält nur wenige Milligramm Metall. Dass die Silbersalze und oft auch die Bleisalze der Sulfonsäuren relative Leichtlöslichkeit besitzen und dass überhaupt die Löslichkeitsverhältnisse der Salze der Sulfonsäuren annähernd die entgegengesetzten sind, wie diejenigen der carbon-sauren Salze, wurde schon betont. Von der nahe-liegenden theoretischen Auswertung dieser Tatsache sei vorläufig Abstand genommen, bis das experimentelle Material weiterhin ergänzt ist.

Experimenteller Teil.

Von sämtlichen verwendeten Salzen wurden Analysen ausgeführt. Dieselben werden aber im folgenden nur dort mitgeteilt, wo es sich entweder um ein bisher noch nicht dargestelltes Salz handelt, oder wo die bisherigen Literaturangaben nicht bestätigt werden konnten. Ebenso werden auch die Eigenschaften der Salze nur dort be-schrieben, wo neues über dieselben mitgeteilt werden kann¹⁾.

Salze der Benzoësäure.

Bariumsalz. — Bei Verwendung von äquimolekularen Mengen von Natrium-benzoat und Bariumchlorid und lebhaftem Schütteln erscheint der Niederschlag in einfach- bzw. halb- bzw. zehntel-normaler Lösung nach 6 bzw. 9 bzw. 47 Sekunden. Aus sehr verdünnter Lösung ausfallend ist der Niederschlag bei 95-facher Vergrösse-rung gerade noch als krystallinisch erkennbar, der aus konzentrierter Lösung augen-blicklich ausfallende Niederschlag ist sehr dick. Die beiden Wassermolekeln entweichen bei 120°. Dieses, wie alle entwässerten Benzoate, nehmen das Krystallwasser beim Liegen an feuchter Luft sehr schnell wieder auf.

10 cm³ Lösung gaben 0,3048 gr BaSO₄ (20°), entsprechend 49,550 gr wasserfr. Salz im Liter.

Strontiumsalz. — Die feinen Nadeln beginnen sich nach Vermischen normaler bzw. halbnormaler Lösung bei Zimmertemperatur nach 56 Sekunden bzw. 3½ Minuten auszuschneiden. Wird bei 120° wasserfrei und ist das am leichtesten lösliche Erdalkali-benzoat.

0,2340 gr Subst.: 0,0124 gr H₂O, 0,1242 gr SrSO₄
 Sr(C₆H₅CO₂)₂, H₂O Ber. Sr 25,19 H₂O 5,17%
 Gef. „ 25,36 „ 5,30%

10 cm³ Lösung (20°) ergaben 0,2758 gr SrSO₄, entsprechend 49,530 gr wasser-freiem Benzoat im Liter.

Calciumsalz. — Ist das bestkrystallisierte Erdalkalibenzoat und bildet weisse, glänzende Blättchen mit sternförmigen Verwachsungen. Krystallisiert bei Zimmer-temperatur aus Lösung von

Normalität . . . 1 0,5 0,1
 in Sekunden . . 8 16½ 180

Die normale Lösung erstarrt zu einer festen Masse. Bei Vermeidung von Schütteln oder Reiben bleibt die Lösung einige Zeit klar, wenn man sie durch Zufügen von Calcium-chloridlösung zur normalen Benzoatlösung bereitet. Beim Rühren, Schütteln oder Impfen erstarrt sie dann augenblicklich. Die 2 Mol. H₂O entweichen bei 120°. In der Literatur wird ein Salz mit 3 Mol. H₂O geführt.

0,2674 gr Subst.: 0,0302 gr H₂O, 0,0450 gr CaO.
 Ca(C₆H₅CO₂)₂, 2H₂O Ber. Ca 12,65 H₂O 11,31%
 Gef. „ 12,29 „ 11,28%

¹⁾ Vgl. *Ephraim*, B. 51, 651 (1918).

10 cm³ Lösung ergaben 0,0562 gr CaO, entsprechend 28,270 gr wasserfreiem Salz im Liter (20°).

Magnesiumsalz. — Krystallisiert beim Vermischen normaler Lösungen von Natriumbenzoat und Magnesiumsulfat noch nicht. Bei Verwendung konzentrierterer Lösungen beginnt die Krystallisation an mehreren Punkten der Lösung, setzt sich strahlenförmig fort und ist dann bald beendet. Die 3,5 Mol. H₂O entweichen bei 120°, bei 130° beginnt bereits geringe Zersetzung.

0,1810 gr Subst.: 0,0344 gr H₂O, 0,0224 gr MgO
 (C₆H₅CO₂)₂Mg, 3½ H₂O Ber. Mg 7,32 H₂O 19,21%
 Gef. „ 7,49 „ 19,00%

Die Verbindung dürfte in unverwittertem Zustande ein Tetrahydrat sein. In der Literatur wird das Salz mit 3 Mol. H₂O geführt. — 10 cm³ der Lösung enthielten (wie alle folgenden Salze bei 20°) 0,0962 gr MgO, entsprechend 63,64 gr wasserfreiem Salz im Liter.

Mangansalz. — Versetzt man eine normale Natriumbenzoatlösung mit ebensolcher Mangansulfatlösung, so tritt eine schwach fleischrosa Färbung ein, ohne dass ein Niederschlag erscheint. Erst nach etwa vier Minuten beginnt, wie beim Calciumsalz, langsame Ausscheidung, wobei zuerst pilzartige Gebilde entstehen, die durch die ganze Lösung wachsen. In etwa 15 Minuten ist die Abscheidung zu Ende. Unter dem Mikroskop sieht man sternförmige Verwachsungen fleischroter Blättchen. Die Verbindung enthielt, wie *Ephraim* bereits feststellte, 2 Mol. Krystallwasser, die bei 120° entweichen. *Seubert*¹⁾ beschreibt ein Salz mit 4 Mol. H₂O, dessen Löslichkeit etwas grösser sein soll, wie die des unsrigen, nämlich auf wasserfreies Salz berechnet 5,30 (16°) statt 4,82 T. in 100 T. Wasser (20°).

10 cm³ Lösung ergaben 0,1240 gr Mn₂O₄, entsprechend 48,220 gr wasserfreiem Salz im Liter.

Kobaltsalz. — Beim Vermischen der normalen Lösungen von Natriumbenzoat und Kobaltchlorid beginnt die Ausscheidung nach zwei Minuten, ist aber erst nach längerer Zeit abgeschlossen. Aus siedender Lösung erfolgt die Abscheidung sofort und ist von grauer Farbe mit schwach rosa Tönung; das Salz ist ein Dihydrat. Aus kalter Lösung erhalten ist das Salz grau bis farblos und stellt das Tetrahydrat vor. Die wässrige Lösung ist deutlich rosa, das bei 120° entwässerte Salz prachitvoll blauviolett.

Kalt gefällt: 0,2717 gr Subst.: 0,0497 gr H₂O, 0,1196 gr CoSO₄
 (C₆H₅CO₂)₂Co, 4 H₂O Ber. Co 15,80 H₂O 19,29%
 Gef. „ 16,74 „ 18,30%

Heiss gefällt: 0,2380 gr Subst.: 0,0242 gr H₂O, 0,1101 gr CoSO₄
 (C₆H₅CO₂)₂Co, 2 H₂O Ber. Co 17,49 H₂O 10,67%
 Gef. „ 17,60 „ 10,17%

10 cm³ Tetrahydratlösung gaben 0,0522 gr CoSO₄, entsprechend 10,130 gr wasserfreiem Salz im Liter.

Nickelsalz. — Unter Verwendung von 0,1-norm. Lösungen beginnt die Niederschlagsausscheidung nach etwa einer Viertelstunde, ist nach zwei Stunden schon ziemlich weit fortgeschritten, dauert jedoch zuweilen tagelang an. Bei Verwendung heisser Lösungen erscheint der Niederschlag sofort, ist dann aber flockig, wie koaguliert. Ein solcher Niederschlag verwandelte sich innerhalb einiger Tage in Krystalle gleicher Form, wie sie in der Kälte erhalten werden. Diese enthielten aber nur drei Mol. Krystallwasser, während *Ephraim* für den kalt gefällten Niederschlag deren 6 festgestellt hat. Ältere Autoren haben bereits Nickelbenzoat mit 3 H₂O analysiert. Bei 105° wurde dies Salz wasserfrei.

0,2348 gr Subst.: 0,1895 gr Ni-Dimethylglyoxim. — 0,2110 gr Subst.: 0,0338 gr H₂O
 Ni(C₆H₅CO₂)₂, 3 H₂O Ber. Ni 16,58 H₂O 15,25%
 Gef. „ 16,39 „ 16,02%

¹⁾ B. 20, 791 (1887).

10 cm³ Lösung gaben 0,1240 gr Ni-Dimethylglyoxim, entsprechend 12,91 gr wasserfreiem Salz im Liter.

Zinksalz. — Bei Verwendung äquimolekularer Lösungen trat der Niederschlag in norm. Lösung sofort, in 0,5-norm. Lösung nach einer Sekunde, in 0,1-norm. Lösung in 56 Sekunden ein. Im Gegensatz zu früheren Angaben, die das Salz wasserfrei schildern, wurde ein Gehalt von 1 Mol. H₂O festgestellt.

0,2110 gr Subst.: 0,0110 gr H₂O, 0,0528 gr ZnO
 (C₆H₅CO₂)₂Zn, H₂O Ber. Zn 20,08 H₂O 5,50%
 Gef. „ 20,10 „ 5,21%

20 cm³ Lösung gaben 0,1084 gr ZnO, entsprechend 20,480 gr wasserfreiem Salz im Liter.

Cadmiumsalz. — Sternförmig verwachsene Blättchen, dem Mangansalz sehr ähnlich, erst nach einiger Verzögerung krystallisierend. Die beiden Molekeln H₂O entweichen bei 120^o.

50 cm³ Lösung gaben 0,9390 gr Cd₂P₂O₇, entsprechend 33,400 gr wasserfreiem Salz im Liter.

Kupfersalze. — Versetzt man in der Kälte normale Natriumbenzoatlösung mit normalem Kupfersulfat, so fällt sofort ein hellblauer, einheitlich aussehender Niederschlag aus. Vollzieht man jedoch die gleiche Umsetzung in der Hitze, so mischen sich dem Niederschlag grüne Körnchen bei, die sich durch fraktionierte Krystallisation nicht isolieren lassen, weil sie sich ihrerseits gern unter Abscheidung des blauen Salzes zersetzen. Man erhält sie jedoch rein, wenn man den Lösungen etwas freie Benzoesäure beimischt. Zu diesem Zwecke erhitzt man eine Natriumbenzoatlösung mit $\frac{1}{10}$ Mol. freier Benzoesäure zum Sieden und giesst sie in eine gleichfalls siedende, äquivalente Lösung von Kupfersulfat. Es scheidet sich dann der grüne Niederschlag allein aus, der noch heiss durch eine vorgewärmte Nutsche abfiltriert wird. Dabei ist die Fällung des Kupfers quantitativ; im Filtrat kann mittels Kaliumferrocyanid nur noch eine minimale Braunfärbung bemerkt werden.

Das hellblaue Salz, das in bis 2 cm langen Nadeln erhalten werden kann, ist das normale Benzoat, das 4 Mol. Krystallwasser enthält. Das grüne Salz aber ist eine „saure“, d. h. sicherlich komplexe Verbindung von der Formel (C₆H₅CO₂)₂Cu, C₆H₅CO₂H, $\frac{1}{2}$ H₂O. Das normale Salz wird bei 105^o wasserfrei und grünblau, bei höherem Erhitzen sublimiert Benzoesäure weg und der Rückstand nimmt eine Farbe an, die der des sauren Salzes ähnelt. Aus dem sauren Salz dagegen sublimiert schon bei 100^o Benzoesäure fort, worauf sich der Rückstand hellblau färbt.

Hellblaues Salz. — 0,0888 gr Subst.: 0,0192 gr CuO. — 0,1404 gr Subst.: 0,0302 gr CuO.

(C₆H₅CO₂)₂Cu, 4 H₂O Ber. Cu 16,84 Gef. Cu 17,27, 17,19%

10 cm³ Lösung gaben 0,0026 gr CuO, entsprechend 0,9987 gr wasserfreiem Salz im Liter.

Grünes Salz. — 0,4336 gr Subst.: 0,0766 gr CuO. — 0,2620 gr Subst.: 0,0456 gr CuO. — 0,4460 gr Subst.: nach je drei Stunden bei 90^o 0,000 gr H₂O, bei 130^o 0,0110 gr H₂O.

(C₆H₅CO₂)₂Cu, C₆H₅CO₂H, $\frac{1}{2}$ H₂O Ber. Cu 14,26 H₂O 2,05%
 Gef. „ 14,12; 13,90 „ 2,47%

Vom entwässerten Salz gaben: 0,2042 gr Subst.: 0,0702 gr H₂O, 0,4372 gr CO₂, 0,0402 gr CuO.

(C₆H₅CO₂)₂Cu, C₆H₅CO₂H Ber. C 58,9 H 3,7 Cu 14,9%
 Gef. „ 58,41 „ 3,8 „ 15,7%

Bleisalz. — Fällt aus 0,1 norm. Lösungen sofort als weisser Niederschlag, der unter dem Mikroskop keine Krystallform erkennen lässt. Bei 110^o entweicht das Krystallwasser.

10 cm³ Lösung gaben 0,0089 gr PbO, entsprechend 1,790 gr wasserfreiem Salz im Liter.

Silbersalz. — Fällt sofort als käsiger, weisser Niederschlag, der sich im Lichte langsam schwärzt. Krystallisiert aus heisser Lösung in glänzenden Blättchen. Wasserfrei.

0,2931 gr Subst.: 0,1380 gr Ag

$C_6H_5CO_2Ag$ Ber. Ag 47,11 Gef. Ag 47,08%

10 cm³ Lösung gaben 0,0136 gr AgCl, entsprechend 2,173 gr Salz im Liter. Noyes und Schwarz¹⁾ hatten, in naher Übereinstimmung hiernüt, bei 25° eine Konzentration der Lösung von 0,01144 gr/Mol. festgestellt.

Salze der Zimtsäure.

Die Schwermetallsalze der Zimtsäure sind bisher noch sehr wenig bekannt. Die im folgenden beschriebenen wurden durch Fällen äquimolekularer Lösungen von zimtsaurem Natrium mit Schwermetallsalz erhalten und dann mehrmals aus heissem Wasser umkrystallisiert. In kaltem Wasser sind sie recht wenig löslich.

Calciumsalz. — Enthält, wie bereits bekannt, drei Mol. H₂O und bildet feine, weisse, sternförmig verwachsene Nadeln, die bei 110° wasserfrei werden. Das entwässerte Salz hydratisiert sich an der Luft leicht wieder. Bei 130° beginnt bereits durchgreifende Zersetzung. Betreffs Löslichkeit steht das Calciumsalz zwischen dem Strontium- und dem Bariumsalz. Die Löslichkeitsbestimmungen wurden bei 20° vorgenommen, die berechneten Konzentrationen beziehen sich hier wie bei allen folgenden Salzen auf wasserfreies Salz.

100 cm³ Lösung gaben 0,0580 gr CaO, entsprechend 3,397 gr Salz im Liter. Nach Angaben von Kraut soll sich das Salz in 608 T. Wasser von 17,5° lösen, während Liebermann²⁾ bei 19° in 430 T. Lösung 1 T. wasserfreies Salz fand.

Strontiumsalz. — Enthält, bei Zimmertemperatur gefällt, 4 Mol. H₂O, von dem ein Teil bei 70°, der Rest bei 110° entweicht und dann gleichfalls an der Luft leicht wieder aufgenommen wird.

30 cm³ Lösung ergaben 0,208 gr SrSO₄, entsprechend 14,000 gr Salz im Liter.

Bariumsalz. — Fällt auch aus verdünnten Lösungen sofort als sehr feiner Niederschlag aus, der unter dem Mikroskop krystallinische Beschaffenheit zeigt. Die beiden Wassermolekeln werden bei 110° abgegeben und an der Luft nur schwer wieder aufgenommen.

100 cm³ Lösung ergaben 0,0240 gr BaSO₄, entsprechend 0,4437 gr wasserfreiem Salz im Liter.

Magnesiumsalz. — Das leichtestlösliche der hier beschriebenen Cinnamate. Die Lösung von zimtsaurem Natrium bleibt bei Vermischen mit Magnesiumsalzlösung zunächst einige Zeit klar und krystallisiert dann bald unter Bildung feiner, weisser, zu Büscheln verwachsener Blättchen, die 4 Mol. H₂O enthalten. Sie werden bei 105° wasserfrei. Bei weiterem Erhitzen schmelzen sie, wie alle anderen im folgenden beschriebenen Cinnamate, zu einer gelben Flüssigkeit zusammen.

0,2465 gr Subst.: 0,0452 gr H₂O, 0,0699 gr Mg₂P₂O₇,

$C_{18}H_{14}O_4Mg$, 4 H₂O Ber. Mg 6,22 H₂O 18,44%

Gef. „ 6,19 „ 18,30%

20 cm³ ergaben 0,0310 gr MgO, entsprechend 12,250 gr Salz im Liter.

Mangansalz. — Das Mangansalz ist durch eine eigentümliche Farbe gekennzeichnet. Beim Ausfällen erhält man es zuerst als fast weissen Niederschlag, der sich kurze Zeit nach der Entstehung schön gelb färbt, indem er Terrosenfarbe annimmt. Das Salz bildet äusserst feine, glänzende Blättchen mit 2 Mol. H₂O; es wird bei 105° wasserfrei und wieder fast weiss. Bei etwa 115° beginnt lebhaftere Zersetzung unter Schmelzen zu einer gelben Flüssigkeit und Auftreten des Geruches von Zimtaldehyd.

¹⁾ Am. Soc. **20**, 742 (1898).

²⁾ B. **22**, 125 (1889).

0,4000 gr Subst.: 0,0366 gr H₂O. — 0,1004 gr Subst.: 0,0394 gr MnSO₄

| | | |
|---|---------------|------------------------|
| C ₁₈ H ₁₄ O ₄ Mn, 2 H ₂ O | Ber. Mn 14,26 | H ₂ O 9,35% |
| | Gef. „ 14,36 | „ 9,90% |

In der Literatur wird ein Salz mit 4H₂O beschrieben.

25 cm³ Lösung gaben 0,0116 gr Mn₂O₄, entsprechend 2,1428 gr Salz im Liter.

Kobaltsalz. — Rosarote, glänzende Blättchen mit 2 Mol. H₂O, die bei 105° abgegeben werden, wobei das Salz schön hellviolett wird. Schmelzung bei höherem Erhitzen zu tiefblauer Flüssigkeit wie beim Mangansalz. Das entwässerte Salz hydratisiert sich langsam wieder an der Luft.

0,4078 gr Subst.: 0,0338 gr H₂O. — 0,1000 gr Subst.: 0,0394 gr CoSO₄

| | | |
|---|---------------|------------------------|
| C ₁₈ H ₁₄ O ₄ Co, 2 H ₂ O | Ber. Co 15,26 | H ₂ O 9,25% |
| | Gef. „ 15,10 | „ 8,53% |

25 cm³ Lösung gaben 0,0340 gr CoSO₄, entsprechend 3,024 gr Salz im Liter.

Nickelsalz. — Hellgrüner, gelatinöser Niederschlag, der sich in 24 Stunden in stecknadelkopfgrosse Kügelchen verwandelt. Enthält 2 Mol. H₂O, die es bei 105° abgibt, wobei es sich schwach gelbgrün färbt. Hydratisiert sich schnell wieder an der Luft.

0,1010 gr Subst.: 0,0091 gr H₂O, 0,0192 gr NiO

| | | |
|---|---------------|------------------------|
| C ₁₈ H ₁₄ O ₄ Ni, 2 H ₂ O | Ber. Ni 15,06 | H ₂ O 9,35% |
| | Gef. „ 14,94 | „ 9,01% |

50 cm³ Lösung gaben 0,1018 gr Ni-Dimethylglyoxin, entsprechend 2,930 gr wasserfreiem Salz im Liter.

Zinksalz. — Fällt sofort als feiner, weisser Niederschlag aus, der unter dem Mikroskop glänzende, oft sternförmig verwachsene Blättchen erkennen lässt. Von den 2 Mol. Krystallwasser wird das eine schon bei 70°, das andere bei 105° abgegeben. Bei 110° tritt bereits merkliche Zersetzung ein.

25 cm³ Lösung gaben 0,0084 gr ZnO, entsprechend 1,500 gr wasserfreiem Salz im Liter.

Cadmiumsalz. — Schöne weisse, äusserst feine mikroskopische Blättchen. Die beiden Molekeln Krystallwasser werden bei 105° abgegeben, die Zersetzung beginnt schon bei 110°.

25 cm³ Lösung gaben 0,0046 gr Cd₂P₂O₇, entsprechend 0,374 gr Salz im Liter.

Kupfersalz. — Fällt aus 0,1-norm. Lösung sofort in dünnen, grünen Blättchen aus. Bei kleinem Zusatz von Zimtsäure lässt sich im Filtrat mittels Kaliumferrocyanid keine Färbung mehr nachweisen. Krystallwasserfrei; wird beim Erhitzen tiefgrün.

0,2012 gr Subst.: 0,0450 gr CuO.

| | | |
|---|---------------|----------------|
| C ₁₈ H ₁₄ O ₄ Cu | Ber. Cu 17,78 | Gef. Cu 17,74% |
|---|---------------|----------------|

250 cm³ Lösung gaben 0,0180 gr CuO, entspr. 0,3040 gr Salz im Liter.

Silbersalz. — Fällt aus 0,1-norm. Lösung sofort als weisser Niederschlag aus. Die weissen, wasserfreien Blättchen färben sich am Lichte langsam dunkel.

200 cm³ Lösung gaben 0,0180 gr Ag, entsprechend 0,212 gr Salz im Liter.

Salze der 4-Nitrobenzoësäure.

Dieselben wurden durch Vereinigung normaler Lösungen des nitrobenzoësäuren Natriums mit ebensolchen des Metallsalzes erhalten. Nur bei den Erdalkalisalzen und dem Silbersalz wurden verdünntere Lösungen verwandt. Hier fiel auch in 0,2-n. Lösung das Bariumsalz sofort als dicker, aus feinen Nadelchen bestehender Niederschlag aus, der in heissem Wasser zwar mehr, aber auch nicht leicht löslich ist. Beim Strontium- und Calciumsalz dagegen setzt die Krystallisation bei Verwendung halbnormaler Lösungen nicht sofort ein. Erst nach

kurzer Zeit beginnt sie, von wenigen Punkten ausgehend, und durchschreitet innerhalb einiger Minuten die ganze Lösung, die dabei zu einer festen Masse erstarrt. Die Krystalle bestehen aus sehr dünnen Plättchen von quadratischem Umriss und sind, abgesaugt, stark fettglänzend. Nach dem Trocknen sind sie leicht zu einem glanzlosen Pulver zerdrückbar. Das Magnesiumsalz sieht ähnlich aus, doch scheidet es sich auch aus normaler Lösung sehr viel langsamer und spärlicher ab. Die Krystalle sind wasserklar und besitzen eine Grösse von mehreren Millimetern.

Die Nadeln, die beim Barium-, Kupfer, Cadmium-, Blei- und Silbersalz, d. h. bei den schwerlöslichen Salzen, erhalten werden, scheinen einem anderen Salztypus anzugehören, wie die Platten, die bei den übrigen Salzen entstehen. Beim Zinksalz wurden beide Typen erhalten: hier fallen zuerst die Nadeln fast augenblicklich aus, wobei die ganze Masse erstarrt. Nach einiger Zeit erfolgt Umwandlung in die Platten. Diese treten zuerst an wenigen Stellen auf, unter dem Mikroskop erblickt man Höfe, die sich durch Aufzehrung der Nadeln um die Platten bilden, die ein viel kleineres Volumen haben. Beim Kupfersalz sind dagegen die Nadeln die beständige Form und auch durch Umkrystallisieren nicht in die Platten zu verwandeln. Beim Nickelsalz ergeben sich zuerst schwere, runde Körner, die sich bald in die quadratischen Platten umwandeln. Beim Silbersalz tritt zuerst noch eine dritte, noch voluminösere Form auf, die sich nach kurzem Stehen in die Nadelform umwandelt. Die Niederschläge sind so reichlich, dass ausser beim Magnesium-, Nickel- und Mangansalz die ganze Flüssigkeit gesteht. Die plattenförmigen Krystalle treten überall nicht sofort, sondern erst nach kurzer Zeit auf, während die Nadeln augenblicklich erscheinen.

Wassergehalt, Farbe und Verhalten der Salze macht wahrscheinlich, dass bei ihnen keine Komplexbildung vorliegt. Das Kupfersalz ist grünblau, wasserfrei türkisfarben. Das Kobaltsalz hat die Farbe der gewöhnlichen $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ -Verbindungen. Das Nickelsalz ist hellgrün. Die nadeligen Krystalle enthalten nur wenig Krystallwasser, die plattenförmigen sechs bis acht Molekeln. Alle Salze werden schon bei 105° vollständig wasserfrei, viele behalten ihren starken Glanz auch beim Entwässern, besonders das Kobaltsalz. Beim Verglühen tritt die Zersetzung plötzlich ein, vielfach unter Verpuffung, immer aber unter sehr starkem Aufblähen und Bildung von pyrophorer Kohle. Das Zink- und Cadmiumsalz schwillt beim Erhitzen bandartig auf, wie Pharaoschlangen, einige Salze schmelzen vor der Verpuffung zu schwärzlichen Flüssigkeiten; beginnen diese sich zu zersetzen, so greift der Zerfall auch auf die noch ungeschmolzenen Anteile über. Einige Salze (Barium, Blei) können wegen der Verpuffung nicht verlustlos verascht werden.

In der Literatur ist das Calcium-, Barium-, Blei- und Zinksalz bereits beschrieben. Aber nur beim Blei- und Zinksalz konnten wir die Angaben über den Wassergehalt bestätigen. Dass ein Bariumsalz mit 5 Mol. H_2O existieren soll, scheint uns wenig wahrscheinlich. Das Calciumsalz schliesslich wird mit 8 Mol. H_2O beschrieben. Wir fanden nur 6 Mol. H_2O , halten aber die Existenz eines Oktohydrates für gleichfalls möglich. Einige in der Literatur vorhandene Löslichkeitsangaben sind teils ganz falsch, wie beim Bariumsalz, teils von nur annähernder Genauigkeit.

Bariumsalz. — 0,2189 gr Subst.: 0,1099 gr $BaSO_4$.

$(C_7H_4O_4N)_2Ba$ Ber. Ba 29,27 Gef. Ba 29,54%

50 cm^3 Lösung gaben 0,0316 gr $BaSO_4$, entsprechend 1,271 gr in Liter (hier wie im folgenden immer auf wasserfreies Salz berechnet).

Strontiumsalz. — 0,2249 gr Subst.: 0,0576 gr H_2O , 0,0727 gr $SrSO_4$.

$(C_7H_4O_4N)_2Sr$, 8 H_2O Ber. Sr 15,51 H_2O 25,55%
Gef. „ 15,42 „ 25,61%

100 cm^3 Lösung gaben 0,5860 gr $SrSO_4$, entsprechend 13,400 gr Salz im Liter.

Calciumsalz. — 0,1561 gr Subst.: 0,0355 gr H_2O , 0,0176 gr CaO .

• $(C_7H_4O_4N)_2Ca$, 6 H_2O Ber. Ca 8,33 H_2O 22,50%
Gef. „ 8,13 „ 22,55%

Wird in der Literatur mit 8 Mol. H_2O geführt.

100 cm^3 Lösung gaben 0,384 gr CaO , entsprechend 25,480 gr Salz im Liter.

Magnesiumsalz. — 0,1998 gr Subst.: 0,0465 gr H_2O , 0,0158 gr MgO .

$(C_7H_4O_4N)_2Mg$, 6 H_2O Ber. Mg 4,97 H_2O 23,26%
Gef. „ 4,65 „ 23,32%

100 cm^3 Lösung gaben 0,208 gr MgO , entsprechend 18,400 gr Salz im Liter.

Zinksalz. — 100 cm^3 Lösung gaben 0,140 gr ZnO , entsprechend 5,556 gr Salz im Liter.

Kupfersalz. — 0,2228 gr Subst.: 0,0095 gr H_2O , 0,0417 gr CuO .

$(C_7H_4O_4N)_2Cu$, H_2O Ber. Cu 14,89 H_2O 4,35%
Gef. „ 14,81 „ 4,35%

50 cm^3 Lösung gaben 0,0162 gr CuO , entsprechend 1,611 gr Salz im Liter.

Kobaltsalz. — 0,2108 gr Subst.: 0,0454 gr H_2O , 0,0343 gr Co_3O_4 .

$(C_7H_4O_4N)_2Co$, 6 H_2O Ber. Co 11,82 H_2O 21,86%
Gef. „ 11,95 „ 21,54%

100 cm^3 Lösung gaben 0,354 gr $CoSO_4$, entsprechend 8,928 gr Salz im Liter.

Nickelsalz. — 0,2150 gr Subst.: 0,0545 gr H_2O ; 0,1640 gr Subst.: 0,0183 gr Ni.

$(C_7H_4O_4N)_2Ni$, 8 H_2O Ber. Ni 11,03 H_2O 26,93%
Gef. „ 11,08 „ 25,32%

20 cm^3 Lösung gaben 0,1150 gr Ni-Dimethylglyoxim, entsprechend 7,775 gr Salz im Liter.

Mangansalz. — 0,1434 gr Subst.: 0,0234 gr Mn_2O_3 . — 0,1954 gr Subst.: 0,0412 gr H_2O .

$(C_7H_4O_4N)_2Mn$, 6 H_2O Ber. Mn 11,47 H_2O 21,30%
Gef. „ 11,75 „ 21,08%

100 cm^3 Lösung gaben 0,2641 gr $MnSO_4$, entsprechend 13,410 gr Salz im Liter.

Cadmiumsalz. — 0,1400 gr Subst.: 0,0102 gr H_2O . — 0,1602 gr Subst.: 0,0697 gr $CdSO_4$.

$(C_7H_4O_4N)_2Cd$, 2 H_2O Ber. Cd 23,40 H_2O 7,49%
Gef. „ 23,46 „ 7,28%

20 cm³ Lösung gaben 0,0390 gr Cd₂P₂O₇, entsprechend 4,448 gr Salz im Liter.
Bleisalz. — 20 cm³ Lösung gaben 0,0132 gr PbO, entsprechend 1,594 gr Salz im Liter.

Silbersalz. — 0,1179 gr Subst.: 0,0469 gr Ag.

C₇H₄O₄NAg Ber. Ag 39,52 Gef. Ag 39,80%

20 cm³ Lösung gaben 0,0134 gr Ag, entsprechend 1,701 gr Salz im Liter.

Salze der 4-Chlorbenzoesäure.

Die Literaturangaben über das wasserfreie Silbersalz und das drei Mol. H₂O enthaltende Calciumsalz wurden bestätigt. Das Bariumsalz soll 3½ oder 4 Mol. H₂O enthalten, während wir nur ein Monohydrat feststellten.

Die Darstellung geschah, wie die der obigen Salze, unter Verwendung normaler Lösungen. Das Barium-, Blei-, Kupfer- und Silbersalz entsteht als sehr voluminöser Niederschlag, der bald stark zusammenfällt, ohne aber seine Form (kleine Blättchen ohne erkennbare Umrissformen) zu ändern. Auch die anderen Salze bilden sehr kleine Blättchen oder Körner, sie schwinden beim Stehen etwas weniger. Beim Kobalt- und Nickelsalz verstärkt sich die Fällung mit der Zeit und wird schliesslich sehr dick, hier sind keine Krystallformen erkennbar. Das Magnesiumsalz fällt nicht aus, man erhält es aber beim Einengen der Lösung, gleichfalls nur in undeutlichen Krystallen.

Die Verbindungen, oder wenigstens ein Teil von ihnen, ist sicher komplex. Hierfür spricht der Wassergehalt und die äusserst schwache Farbe des Kobalt- und Nickelsalzes; das Kupfersalz ist etwas stärker gefärbt. Alle Salze werden bei 100° wasserfrei, bei 140° sintern viele etwas zusammen.

Bariumsalz. — 0,2144 gr Subst.: 0,0087 gr H₂O. — 0,2071 gr Subst.: 0,1056 gr BaSO₄.

(C₇H₄O₂Cl)₂Ba, H₂O Ber. Ba 29,41 H₂O 3,9%
Gef. „ 29,99 „ 4,0%

20 cm³ Lösung gaben 0,0114 gr BaSO₄, entsprechend 1,095 gr Salz im Liter.

Strontiumsalz. — 0,2133 gr Subst.: 0,0346 gr H₂O, 0,0822 gr SrSO₄.

(C₇H₄O₂Cl)₂Sr, 4 H₂O Ber. H₂O 15,63 Sr 19,46%
Gef. „ 15,47 „ 19,30%

20 cm³ Lösung gaben 0,1236 gr SrSO₄, entsprechend 13,415 gr im Liter.

Calciumsalz. — 20 cm³ Lösung gaben 0,0572 gr CaSO₄, entsprechend 7,370 gr Salz im Liter.

Bleisalz. — 0,1603 gr Subst.: 0,0101 gr H₂O, 0,0870 gr PbSO₄.

(C₇H₄O₂Cl)₂Pb, 2 H₂O Ber. Pb 37,56 H₂O 0,50%
Gef. „ 37,07 „ 0,30%

20 cm³ Lösung gaben 0,0092 gr PbSO₄, entsprechend 0,78 gr Salz im Liter.

Zinksalz. — 0,2258 gr Subst.: 0,0230 gr H₂O, 0,0496 gr ZnO.

(C₇H₄O₂Cl)₂Zn, 2 H₂O Ber. Zn 17,40 H₂O 9,56%
Gef. „ 17,65 „ 10,19%

20 cm³ Lösung gaben 0,0280 gr ZnO, entsprechend 6,490 gr Salz im Liter.

Nickelsalz. — 0,1683 gr Subst.: 0,0315 gr H₂O (140°). 0,2327 gr Subst.: 0,1506 gr Ni-Dimethylglyoxim.

(C₇H₄O₂Cl)₂Ni, 4 H₂O Ber. Ni 13,29 H₂O 16,30%
Gef. „ 13,14 „ 17,07%

30 cm³ Lösung gaben 0,1550 gr Ni-Dimethylglyoxim, entsprechend 6,603 gr Salz im Liter.

Kobaltsalz. — 0,2179 gr Subst.: 0,0781 gr CoSO₄, 0,0347 gr H₂O (140°).

| | | |
|---|---------------|-------------------------|
| (C ₇ H ₄ O ₂ Cl) ₂ Co, 4 H ₂ O | Ber. Co 13,91 | H ₂ O 16,29% |
| | Gef. „ 13,63 | „ 15,90% |

Wird beim Entwässern hellviolett. — 20 cm³ Lösung gaben 0,1442 gr CoSO₄, entsprechend 17,200 gr Salz im Liter.

Mangansalz. — 0,2059 gr Subst.: 0,0184 gr H₂O, 0,0794 gr MnSO₄.

| | | |
|---|---------------|------------------------|
| (C ₇ H ₄ O ₂ Cl) ₂ Mn, 2 H ₂ O | Ber. Mn 13,66 | H ₂ O 8,97% |
| | Gef. „ 14,06 | „ 8,92% |

20 cm³ Lösung gaben 0,0955 gr MnSO₄, entsprechend 11,575 gr Salz im Liter.

Cadmiumsals. — 0,2168 gr Subst.: 0,0180 gr H₂O, 0,0991 gr CdSO₄.

| | | |
|---|---------------|------------------------|
| (C ₇ H ₄ O ₂ Cl) ₂ Cd, 2 H ₂ O | Ber. Cd 24,46 | H ₂ O 7,84% |
| | Gef. „ 24,64 | „ 8,30% |

20 cm³ Lösung gaben 0,0734 gr Cd₂P₂O₇, entsprechend 7,790 gr Salz im Liter.

Kupfersalz. — 0,2129 gr Subst.: 0,0191 gr H₂O, 0,0640 gr CuCNS.

| | | |
|---|---------------|------------------------|
| (C ₇ H ₄ O ₂ Cl) ₂ Cu, 2 H ₂ O | Ber. Cu 15,49 | H ₂ O 8,77% |
| | Gef. „ 15,72 | „ 8,97% |

20 cm³ Lösung gaben 0,0082 gr CuO, entsprechend 1,925 gr Salz im Liter.

Silbersalz. — 18 cm³ Lösung gaben 0,0080 gr Ag, entsprechend 1,095 gr Salz im Liter.

Salze der 4-Oxybenzoësäure.

Hergestellt aus normalen Lösungen der Komponenten. Ältere Angaben über den Wassergehalt des Barium-, Calcium-, Zink- und Bleisalzes konnten bestätigt werden. Infolgedessen werden die Analysen dieser Salze unten nicht mehr angeführt. Das Silbersalz wird in der Literatur teils mit 2, teils mit 2½ Mol. H₂O geführt, während unsere Analyse besser auf ein Trihydrat stimmt. Cadmium- und Kupfersalz werden in der Literatur als Hexahydrate beschrieben. Wir erhielten Krystalle, deren Wassergehalt 7 Mol. entsprach.

Das Bariumsalz fällt zuerst sehr dick, völlig amorph aus und macht den Eindruck eines sehr viskösen Öles. Sehr bald beginnt Krystallisation unter starkem Schwinden. Bei ruhigem Stehen bilden sich drusig angeordnete Krystalle, die aus länglichen Blättchen bestehen. Sie sind so dünn, dass sie unter dem Mikroskop im abgeblendeten Licht die Farben dünner Blättchen zeigen. Abgesaugt sind sie fettglänzende Schuppen. Ähnlich verhält sich das Blei- und das Silbersalz, nur gibt der Niederschlag des letzteren schwere, lange Prismen mit schräger Abstumpfung. Der dicke Niederschlag des Kupfersalzes besteht sofort aus feinen, kurzen Nadelchen.

Alle anderen Salze krystallisieren erst nach einiger Zeit. Das Magnesiumsalz ist sehr leicht löslich, das Strontiumsalz kann auch aus den normalen Lösungen nicht erhalten werden, bildet aber nach mässigem Einengen haarfeine, mikroskopische Nadelchen. Das Mangansalz krystallisiert erst nach 12 Stunden in mässiger Ausbeute und in einer dem Silbersalz ähnlichen Form. Merklich schneller erscheint das Calciumsalz in haarfeinen Nadeln, die die Flüssigkeit fast zum

Erstarren bringen; bei langsamer Krystallisation entstehen seeigelförmige Drusen, die aus mehrere cm langen seidenglänzenden Nadeln bestehen. Noch schneller erhält man das Nickel-, Kobalt-, Cadmium- und Zinksalz. Die beiden ersten (hellgrün bzw. rosa) entstehen reichlich in schlecht ausgebildeten Blättchen; die beiden letzteren bilden längliche Platten von rhombischem Umriss, gut ausgebildet und mehrere mm lang.

Strontiumsalm. — 0,1729 gr Subst.: 0,0094 gr H₂O, 0,9839 gr SrSO₄.

| | | |
|---|---------------|------------------------|
| (C ₇ H ₅ O ₃) ₂ Sr, H ₂ O | Ber. Sr 23,07 | H ₂ O 4,74% |
| | Gef. „ 23,15 | „ 5,43% |

3 cm³ Lösung gaben 0,1690 gr SrSO₄, entsprechend 110,988 gr Salz im Liter.

Calciumsalm. — 3 cm³ Lösung gaben 0,0448 gr CaO, entsprechend 83,658 gr Salz im Liter.

Bariumsalm. — 10 cm³ Lösung gaben 0,0174 gr BaSO₄, entsprechend 3,671 gr Salz im Liter.

Bleisalm. — 10 cm³ Lösung gaben 0,0296 gr PbSO₄, entsprechend 4,697 gr Salz im Liter.

Zinksalm. — 10 cm³ Lösung gaben 0,0802 gr ZnSO₄, entsprechend 16,870 gr Salz im Liter.

Kobaltsalm. — 0,2108 gr Subst.: 0,0581 gr H₂O, 0,0363 gr Co₃O₄.

| | | |
|---|---------------|-------------------------|
| (C ₇ H ₅ O ₃) ₂ Co, 7 H ₂ O | Ber. Co 12,85 | H ₂ O 27,45% |
| | Gef. „ 12,65 | „ 28,51% |

10 cm³ Lösung gaben 0,0584 gr CoSO₄, entsprechend 12,540 gr Salz im Liter.

Nickelsalm. — 0,2216 gr Subst.: 0,0613 gr H₂O, 0,0272 gr Ni.

| | | |
|---|---------------|-------------------------|
| (C ₇ H ₅ O ₃) ₂ Ni, 7 H ₂ O | Ber. Ni 12,80 | H ₂ O 27,47% |
| | Gef. „ 12,27 | „ 27,67% |

20 cm³ Lösung gaben 0,1512 gr Ni-Dimethylglyoxim, entsprechend 8,710 gr Salz im Liter.

Mangansalm. — 0,1686 gr Subst.: 0,0502 gr H₂O, 0,0276 gr Mn₃O₄.

| | | |
|---|---------------|-------------------------|
| (C ₇ H ₅ O ₃) ₂ Mn, 8 H ₂ O | Ber. Mn 11,61 | H ₂ O 30,45% |
| | Gef. „ 11,79 | „ 29,77% |

12 cm³ Lösung gaben 0,0924 gr Mn₃O₄, entsprechend 33,236 gr Salz im Liter.

Cadmiumsalm. — 0,2381 gr Subst.: 0,0591 gr H₂O, 0,0946 gr CdSO₄.

| | | |
|---|---------------|-------------------------|
| (C ₇ H ₅ O ₃) ₂ Cd, 7 H ₂ O | Ber. Cd 21,94 | H ₂ O 24,59% |
| | Gef. „ 21,42 | „ 24,82% |

Kupfersalm. — 0,1931 gr Subst.: 0,0522 gr H₂O, 0,0326 gr CuO.

| | | |
|---|---------------|-------------------------|
| (C ₇ H ₅ O ₃) ₂ Cu, 7 H ₂ O | Ber. Cu 13,20 | H ₂ O 27,18% |
| | Gef. „ 13,49 | „ 27,03% |

20 cm³ Lösung gaben 0,0114 gr CuO, entspr. 2,419 gr Salz im Liter.

Silbersalm. — 0,1857 gr Subst.: 0,0356 gr H₂O, 0,0652 gr Ag.

| | | |
|---|---------------|-------------------------|
| C ₇ H ₅ O ₃ Ag, 3 H ₂ O | Ber. Ag 36,10 | H ₂ O 18,07% |
| | Gef. „ 35,11 | „ 19,17% |

10 cm³ Lösung gaben 0,0120 gr Ag, entsprechend 2,72 gr Salz im Liter.

Salze der 4-Methoxy-benzoësäure.

Die meisten Salze der Anissäure sind bereits von *Borrella*¹⁾ dargestellt worden. Seine Beobachtungen über den Wassergehalt decken

¹⁾ G. 15, 303 (1885).

sich beim Strontium-, Blei-, Mangan-, Kobalt- und Silbersalz mit den unsrigen, so dass auf Wiedergabe der Analysen verzichtet werden soll. Sie differieren aber bei anderen Salzen. Es fanden nämlich beim

| | Ba | Ca | Zn | Cd | Ni | Cu-Salz |
|----------------------------------|----|----|----|----|----|-------------------------|
| <i>Borrella</i> | 0 | 1 | 3 | 3 | 3 | 3 Mol. H ₂ O |
| <i>Ephraam</i> u. <i>Pfister</i> | 1 | 3 | 1 | 1 | 6 | 6 Mol. H ₂ O |

Es ist möglich, dass unter anderen Bedingungen Salze mit dem von *Borrella* beschriebenen Wassergehalt erhältlich sind. Bei Vermischung der normalen Lösung des Natriumsalzes mit ebensolcher des Metallsalzes erhält man sofort Niederschläge des Barium-, Zink-, Kupfer-, Blei-, Cadmium- und Silbersalzes, fast sofort denjenigen des Mercurisalzes. Diese Niederschläge sind sehr dick, verändern sich aber mehr oder weniger rasch. So wird der des Barium- und Bleisalzes in einigen Minuten etwas dünner und ist nach mehrstündigem Stehen in dünne, flimmernde Blättchen übergegangen. Der sehr dicke und schleimige Niederschlag des Kupfersalzes geht beim Rühren in sehr kleine Nadelchen über und verändert dabei seine grüne Farbe in hellblau. Dagegen scheint der dicke Niederschlag des Cadmiumsalzes sofort aus Nadelchen zu bestehen, der des Zinksalzes ist anfänglich teilweise amorph, geht dann aber in Drusen von Krystallnadeln über, die dem Cadmiumsalz ähnlich, aber langgestreckter sind. Ähnlich sind die Krystalle des Mercurisalzes, doch ist ihre Längenausdehnung noch grösser. Der Silbersalzniederschlag ist nicht sichtbar krystallisiert, aus heissem Wasser erscheint er aber in Nadelchen.

Im Gegensatz zu diesen Salzen erscheinen diejenigen des Strontiums, Calciums, Mangans, Kobalts und Nickels erst innerhalb einiger Zeit. Am schnellsten bildet sich der des Calciumsalzes, der immerhin zur völligen Ausscheidung einige Sekunden braucht. Er ist so reichlich, dass er die Flüssigkeit völlig zum Erstarren bringt und besteht aus watteähnlichen Nadelchen, nicht, wie das Strontiumsalz, aus Platten. Dessen Lösung bleibt im ersten Moment völlig klar; die nach kurzer Zeit einsetzende Krystallisation ist in einer halben Minute beendet und bringt ebenfalls die Flüssigkeit zum Erstarren. Im Aussehen gleicht das Strontiumsalz der zweiten Form des Bariumsalzes. Wesentlich länger dauert es, bis die übrigen Salze erscheinen: Am schnellsten kommt noch das Mangansalz, das nach etwa 10 Minuten krystallisiert und sich längere Zeit vermehrt. Es bildet die grössten Krystalle dieser Gruppe, sechsseitige Plättchen von ziemlich starkem Glanz. Das noch langsamer erscheinende Kobaltsalz bildet sehr kleine, fest am Glase haftende Kryställchen und das Nickelsalz, das erst nach einer Stunde zu krystallisieren beginnt, besteht aus Krusten ohne merkbare Krystallform, wie bereits *Borrella* festgestellt hat. Es ist bemerkenswert, dass die Dauer des Erscheinungsbeginner mit der Löslichkeit nicht parallel geht. So ist das langsam erscheinende Mangansalz etwa doppelt so schwer löslich, als das Calciumsalz, das sehr rasch ausfällt. Es

liegt nahe, die eintretende Krystallisation in solchem Falle auf eine Konstitutionsänderung zurückzuführen.

Das Kobaltsalz ist nach dem Entwässern heiss blauviolett, kalt rotviolett, das hellgrüne Nickelsalz ist entwässert gelb, das blaue Kupfersalz wird beim Wasserentzug grün.

Bariumsalz. — 0,1893 gr Subst.: 0,0073 gr H₂O (140°, wobei schon Schmelzung), 0,0956 gr BaSO₄.

| | | |
|---|---------------|------------------------|
| (C ₈ H ₇ O ₃) ₂ Ba, H ₂ O | Ber. Ba 29,81 | H ₂ O 3,93% |
| | Gef. „ 29,68 | „ 3,86% |

150 cm³ Lösung gaben 0,0600 gr BaSO₄, entsprechend 0,7525 gr Salz im Liter.

Strontiumsalm (1 H₂O). — 20 cm³ Lösung gaben 0,1600 gr SrSO₄, entspr. 16,975 gr Salz im Liter.

Calciumsalm. — 0,2150 gr Subst.: 0,0277 gr H₂O (130°), 0,0312 gr CaO.

| | | |
|---|---------------|-------------------------|
| (C ₈ H ₇ O ₃) ₂ Ca, 3 H ₂ O | Ber. Ca 10,10 | H ₂ O 12,31% |
| | Gef. „ 10,39 | „ 12,88% |

4 cm³ Lösung gaben 0,0402 gr CaSO₄, entsprechend 25,250 gr Salz im Liter.

Zinksalm. — 0,2076 gr Subst.: 0,0104 gr H₂O, 0,0448 gr ZnO.

| | | |
|---|---------------|------------------------|
| (C ₈ H ₇ O ₃) ₂ Zn, H ₂ O | Ber. Zn 16,97 | H ₂ O 4,67% |
| | Gef. „ 17,37 | „ 5,01% |

50 cm³ Lösung gaben 0,1300 gr ZnO, entsprechend 11,740 gr Salz im Liter.

Mangansalm (mit 3 H₂O). — 10 cm³ Lösung gaben 0,0310 gr Mn₃O₄, entsprechend 14,520 gr Salz im Liter.

Kobaltsalm (mit 3 H₂O). — 9 cm³ Lösung gaben 0,0384 gr CoSO₄, entsprechend 9,934 gr Salz im Liter.

Bleisalm (mit 1 H₂O). — 200 cm³ Lösung gaben 0,0581 gr PbSO₄, entsprechend 0,4865 gr Salz im Liter.

Silbersalm (wasserfrei). — 200 cm³ Lösung gaben 0,0440 gr Ag, entsprechend 0,5180 gr Salz im Liter.

Cadmiumsalm. — 0,2185 gr Subst.: 0,0090 gr H₂O (130°, geschmolzen), 0,0653 gr CdO.

| | | |
|---|---------------|------------------------|
| (C ₈ H ₇ O ₃) ₂ Cd, H ₂ O | Ber. Cd 25,99 | H ₂ O 3,89% |
| | Gef. „ 26,16 | „ 4,12% |

30 cm³ Lösung gaben 0,0580 gr Cd₂P₂O₇, entsprechend 4,020 gr Salz im Liter.

Kupfersalm. — 0,1994 gr Subst.: 0,0457 gr H₂O (140°), 0,0345 gr CuO.

| | | |
|---|---------------|-------------------------|
| (C ₈ H ₇ O ₃) ₂ Cu, 6 H ₂ O | Ber. Cu 13,74 | H ₂ O 22,80% |
| | Gef. „ 13,81 | „ 22,92% |

Nickelsalm. — 0,2096 gr Subst.: 0,0495 gr H₂O (170°); bei 140° ist die Entwässerung noch unvollständig und die Farbe gelbgrün, während sie bei 170° rein hellgelb wird; 0,0337 gr NiO.

| | | |
|---|---------------|-------------------------|
| (C ₈ H ₇ O ₃) ₂ Ni, 6 H ₂ O | Ber. Ni 12,52 | H ₂ O 23,04% |
| | Gef. „ 12,62 | „ 23,62% |

Bern, Anorganisches Laboratorium der Universität.

Über Toxine II¹⁾. Zur Kenntnis des Crotons

von P. Karrer, F. Weber und J. van Slooten.

(30. V. 25.)

1. Gewinnung des Crotons.

Durch den Nachweis, dass die Crotonsamen eine giftige, mit Wasser oder Kochsalzlösung ausziehbare Eiweisssubstanz enthalten, ist *Stillmark*²⁾ der Entdecker des Crotons geworden. *Elfstrand*³⁾ wies die Verschiedenheit von Crotin und Ricin nach, arbeitete ein brauchbares Extraktionsverfahren für Crotin aus, und erkannte, dass das Toxin aus einem Albumin- und einem Globulinanteil zusammengesetzt ist. Er machte bereits wahrscheinlich, dass im Crotinalbumin der wirksame Bestandteil vorliegt und die geringere Toxicität des Crotinglobulins auf noch beigemengtes Albumin zurückgeführt werden darf.

Wir benutzten zur Extraktion des Crotons eine Methode, die sich eng an die Vorschriften von *Kobert*⁴⁾ und *Elfstrand*³⁾ und von *Osborne*⁵⁾ anschliesst:

Die Samen wurden unter Beachtung der nötigen Vorsichtsmassregeln (Kopf-, Augen- und Atemschutz, Handschuhe) durch Schlagen geschält, erlesen, die Samenkerne hierauf fein gemahlen und mit Äther entfettet, bis derselbe farblos abfloss. 100 gr Samen lieferten durchschnittlich 60 gr erlesene Samenkerne mit einem mittleren Ölgehalt von 49%. Nach dem Trocknen wurde 1 Kilo Samenpulver mit 4600 cm³ 10-proz. Kochsalzlösung zwei Tage lang extrahiert. Um das Extrakt keimfrei zu halten, wurde Toluol zugegeben. Nach der Filtration wurde der Extraktionsrückstand abermals analog extrahiert und der Auszug dem ersten zugegeben. Hierauf haben wir die vereinigten Extrakte in Schweinsblasen in fließendem Wasser acht Tage dialysiert, die abgeschiedenen Globuline abfiltriert und das Filtrat auf 10 Liter gebracht. Dann wurden 6 kg fein pulverisiertes technisches Ammoniumsulfat fest zugegeben; darauf hat man bis zur vollständigen Lösung gerührt, und die Fällung abfiltriert. Das so erhaltene Roh-Crocin wurde in 1000 cm³ destilliertem Wasser gelöst und klar filtriert. Es empfiehlt sich, das ungelöste Globulin zuerst auf das Filter zu bringen

¹⁾ I. Mitteilung (über Ricin) Z. physiol. Ch. **135**, 129 (1924).

²⁾ Arbeiten des pharmakol. Inst. zu Dorpat, Bd. III (1889).

³⁾ Habilitationsschrift Upsala.

⁴⁾ Lehrb. d. Intoxikationen, 3. Aufl. 1906.

⁵⁾ *Osborne, Mendel und Harris*, Am. J. Physiol. **14**, 259 (1905).

und hierdurch zu filtrieren, wobei sofort klare Lösungen erhalten werden, was andernfalls nicht leicht zu erreichen ist. Dann haben wir 560 gr festes, pulverisiertes, wiederholt umkrystallisiertes Ammoniumsulfat darin zur Lösung gebracht, den Niederschlag abfiltriert und in 400—500 cm³ destilliertem Wasser wiederum aufgelöst. Diese Lösung wurde hierauf während 11 Tagen unter Toluolzusatz dialysiert, wie oben beschrieben filtriert, und die klare, braune Lösung im Vakuum bei maximal 45° C eingedampft. Um das starke Schäumen beim Eindampfen im Vakuumkolben zu vermeiden, wurde die durch einen Tropftrichter zugeführte Lösung in dem Masse hineinfließen gelassen, als die im Kolben befindliche verdampfte. Der Gehalt der verarbeiteten Samen an Crotin war durchschnittlich 0,36%.

Die so erhaltenen Präparate stellen eine krümelige, spröde, amorphe Substanz dar, deren Farbe von gelblichbraun bis grauschwarz variiert. Beim Auflösen in Wasser werden trübe Lösungen erhalten, welche nach einiger Zeit einen Bodensatz abscheiden.

2. Prüfung der Crotinpräparate auf Wirksamkeit.

Die Toxicität des Crotins für Warmblütler steht hinter derjenigen des Ricins sehr erheblich zurück. Nach *Elfstrand* beträgt die letale Dosis pro Kilogramm Kaninchen 0,05—0,08 gr; der Tod tritt nach einer gewissen Latenzzeit ein. 0,15 gr Crotin pro Kilo Kaninchen führen dagegen bereits nach einer Viertelstunde zum Exitus. Wahrscheinlich haben sowohl *Elfstrand* als auch *L. Itzkowitsch* noch mit ziemlich unreinen Crotinpräparaten gearbeitet (durchschnittlich 20% Asche).

Die Wirkung des Crotins auf verschiedene Blutarten ist von *Itzkowitsch* genauer untersucht und als eine selektive erkannt worden. Die Blutkörperchen von Mensch, Hund, Meerschweinchen und Pferden werden höchstens deformiert, diejenigen von Kaninchen, Hahn, Krähe, Igel und Schlangen hämolysiert, und solche von Schaf, Rind, Schwein und Frosch agglutiniert. Nicht defibriniertes Kaninchenblut zeigt aber entgegen dem Verhalten des defibrinierten, bei Crotineinwirkung Agglutination. Katzenblut verhält sich inkonstant.

Die ausserordentliche Empfindlichkeit der erwähnten Blutarten gegenüber Crotin veranlassten uns, die Wirksamkeit unserer Präparate durch Agglutinations- und Hämolys-Versuche zu prüfen.

Zur Feststellung des Wirkungswertes des Crotins wurden Agglutinationsversuche mit Hammelblut und Hämolysenversuche mit Kaninchenblut ausgeführt.

Nach *Arthus* und *Pagés*¹⁾ wurde das frisch aus der Ader fließende Blut in einer 1-proz. Natriumoxalatlösung aufgefangen, gut durch-

¹⁾ Nouvelle théorie chimique de la coagulation du sang, Archives de Physiologie, 22, 739 (1890).

geschüttelt und zentrifugiert. Nach Entfernung des Plasmas wurde mit physiologischer Kochsalzlösung auf das ursprüngliche Volumen aufgefüllt, gut durchgeschüttelt, die Blutkörperchen wiederum abzentrifugiert und auf diese Weise viermal gewaschen. Von Hammelblut wurde für die Versuche eine Blutkörperchenaufschwemmung (abkürzungsweise werden die Blutkörperchenaufschwemmungen in den Versuchen als Blut bezeichnet) von 1 cm³ Normalblut ad 30 cm³ physiologische Kochsalzlösung (Bezeichnung: Sol. Natr. phys.) hergestellt. Die Kaninchenblutkörperchen-Aufschwemmung wurde im Farbton auf die Hammelblutkörperchen-Aufschwemmung eingestellt.

Für die Agglutination wurden folgende Graduierungen gewählt:

- Vollständige Agglutination = + + + +
- fast vollständige Agglutination = + + +
- deutliche Agglutination = + +
- eben noch deutliche Agglutination (Spur) . = +
- keine Agglutination = 0

Die Lösungen der Präparate wurden jeweils klar filtriert.

Die Auflösung erfolgte in physiologischer Kochsalzlösung.

Agglutination von Hammelblut. Crotin aus Extraktion Nr. 8.

a) Bei Zimmertemperatur 23° C.

| | | | | | |
|------|------------------------|---------|----------------------------------|----------------------------|-----------------------|
| I. | 5 cm ³ Blut | + — | cm ³ Sol. Natr. phys. | + 5 cm ³ Lösung | enth. 0,005 gr Crotin |
| II. | 5 " | " + 4 " | " " | + 1 " | " 0,001 " |
| III. | 5 " | " + — " | " " | + 5 " | " 0,0005 " |
| IV. | 5 " | " + 4 " | " " | + 1 " | " 0,0001 " |
| V. | 5 " | " + — " | " " | + 5 " | " 0,00005 " |
| VI. | 5 " | " + 4 " | " " | + 1 " | " 0,00001 " |
| VII. | 5 " | " + 5 " | " " | als Kontrolle. | |

| | | |
|------------------------|----------------|----------------|
| Befund nach 24 Stunden | makroskopisch: | mikroskopisch: |
| I. | + + + + | + + + + |
| II. | + + + + | + + + + |
| III. | + + + + | + + + + |
| IV. | + + + | + + + + |
| V. | + + | + + |
| VI. | 0 | + |
| VII. | 0 | 0 |

b) Im Brutschrank 37° C.

Versuchsordnung wie bei Zimmertemperatur.

| | | |
|------------------------|----------------|----------------|
| Befund nach 24 Stunden | makroskopisch: | mikroskopisch: |
| I. | + + + + | + + + + |
| II. | + + + + | + + + + |
| III. | + + + + | + + + + |
| IV. | + + | + + + + |
| V. | + | + + |
| VI. | 0 | + |
| VII. | 0 | 0 |

Hämolyse von Kaninchenblut. Crotin aus Extraktion Nr. 8.

a) Bei Zimmertemperatur 23° C.

| I. | 5 cm ³ Blut | + — | cm ³ Sol. Natr. phys. | + 5 cm ³ Lösung | enth. 0,005 | gr Crotin |
|------|------------------------|-----|----------------------------------|----------------------------|-------------|-----------|
| II. | 5 | „ | „ | + 1 | „ | 0,001 |
| III. | 5 | „ | „ | + 5 | „ | 0,0005 |
| IV. | 5 | „ | „ | + 1 | „ | 0,0001 |
| V. | 5 | „ | „ | + 5 | „ | 0,00005 |
| VI. | 5 | „ | „ | + 1 | „ | 0,00001 |
| VII. | 5 | „ | „ | als Kontrolle. | | |

Befund nach 24 Stunden:

- I. Vollständige Hämolyse.
- II. Fast vollständige Hämolyse
- III. } Abstufung im Grade der Hämolyse.
- IV. }
- V. }
- VI. Noch deutliche Hämolyse.
- VII. Negativ.

b) Im Brutschrank 37° C.

Versuchsordnung wie bei Zimmertemperatur.

Befund nach 24 Stunden:

- I. } Fast vollständige Hämolyse.
- II. }
- III. } Abstufung im Grade der Hämolyse.
- IV. }
- V. }
- VI. Noch deutliche Hämolyse.
- VII. Negativ.

Übersicht.

Agglutination: Hammelblut 5 cm³
 Crotinlösung
 Sol. Natr. phys. ad. 10 cm³

Befund nach 24 Stunden:

a) Bei Zimmertemperatur 23° C:

Makroskopisch wahrnehmbar durch 0,00005 gr Crotin, Grad: ++

Mikroskopisch wahrnehmbar durch 0,00001 gr Crotin, Grad: +

b) Im Brutschrank 37° C.

Makroskopisch wahrnehmbar durch 0,00005 gr Crotin, Grad: +

Mikroskopisch wahrnehmbar durch 0,00001 gr Crotin, Grad: +

Hämolyse: Kaninchenblut 5 cm³
 Crotinlösung
 Sol. Natr. phys. ad 10 cm³

Befund nach 24 Stunden:

a) Bei Zimmertemperatur 23° C.

Noch deutliche Hämolyse durch 0,00001 gr Crotin.

b) Im Brutschrank 37° C.

Noch deutliche Hämolyse durch 0,00001 gr Crotin.

3. Versuche zur Fraktionierung des Crotons.

Für das Ricin ist gezeigt worden, dass Kaolin aus diesem Toxalbumin nur eine sehr geringe Menge einer Substanz adsorbiert, die zudem geringe Toxicität aufweist.

Auch das Crotin verhält sich gegen Kaolin ähnlich: der Anteil, der von Kaolin adsorbiert wird, ist gering. Er lässt sich aus dem Adsorbat durch Phosphat wieder ablösen; sein Agglutinationsvermögen ist gegenüber dem Ausgangsmaterial und gegenüber dem nicht adsorbierten Anteil deutlich geringer, und auch das Hämolysevermögen ist etwas geschwächt.

Basisches Aluminiumsulfat dagegen nimmt aus Crotinlösungen (ähnlich wie aus Ricinlösungen) einen wesentlichen Anteil des Toxalbumins auf. Aber auch hier, wie beim Ricin, entzieht sich eine beträchtliche Menge des Toxins der Adsorption und wird von neu eingetragendem Aluminiumhydroxyd nicht festgehalten.

An den Ricinfraktionen wurde seinerzeit gefunden, dass der vom Aluminiumhydroxyd nicht adsorbierte Anteil wesentlich geringere Toxicität besitzt. Der von der Tonerde nicht adsorbierte Crotinanteil zeigt ebenfalls ein sehr stark reduziertes Agglutinationsvermögen. Die Fähigkeit, hämolytisch zu wirken, ist etwas weniger weit geschwächt. Umso auffallender ist die Tatsache, dass es uns nicht gelang, in den adsorbierten Fraktionen eine Anreicherung des agglutinierenden und hämolysierenden Prinzips gegenüber dem als Ausgangsmaterial verwendeten Crotin festzustellen. In dieser Beziehung wiederholen sich die am Ricin beobachteten Erscheinungen. Die Summe der Agglutinationsvermögen sämtlicher, durch Tonerde erzeugten Crotinfraktionen ist deutlich geringer, als dasjenige des Ausgangsmaterials. Ob eine schädigende Wirkung des Aluminiumhydroxyds auf Crotin vorliegt oder ob man die Ergebnisse anders deuten darf, lassen wir dahingestellt.

Beispiel einer Crotinfraktionierung durch Tonerde:

10 gr Crotin wurden in 500 cm³ destilliertem Wasser aufgelöst, klar filtriert. Aus 30 gr krystallwasserhaltigem Aluminiumsulfat wurde mit Ammoniak das Aluminiumhydroxyd ausgefällt (bis Lackmus leicht alkalisch), gut gewaschen und in feiner Aufschlemmung unter Turbinieren in die Crotinlösung eingetragen. Dann wurde filtriert, der Rückstand nachgewaschen. Derselbe wurde nun mit 300 cm³ 5-proz. Dinatriumphosphatlösung unter Rühren (eine Stunde) versetzt und filtriert. Die Lösung des so zerlegten Adsorbates wurde hierauf während vier Tagen im Pergamentschlauch phosphatfrei dialysiert.

Das Filtrat der ersten Adsorption behandelten wir wieder in analoger Weise mit Aluminiumhydroxyd aus 30 gr krystallwasserhaltigem Aluminiumsulfat, filtrierten, zerlegten den Rückstand mit 200 cm³ 5-proz. Dinatriumphosphatlösung, und verfahren im übrigen wie oben. Dauer der Dialyse vier Tage.

Das Filtrat der zweiten Adsorption wurde ebenfalls obigem Verfahren unterworfen, die Zerlegung des Adsorbates erfolgte jedoch mit 100 cm³ 5-proz. Dinatriumphosphatlösung. Ebenfalls vier Tage dialysiert.

Die so erhaltenen Dialysate wurden nach Filtration im Vakuum bei maximal 45° C eingedampft. Desgleichen das Filtrat der dritten Adsorption, nachdem es während vier Tagen dialysiert worden war. Die Präparate sind in folgender Tabelle verzeichnet:

Grenzen der Agglutination von 0,005—0,00001 gr.

(Mikroskopischer Befund).

| Menge des Präparates pro 10 cm ³ in Gramm | | I, 0,005 | II, 0,001 | III, 0,0005 | IV, 0,0001 | V, 0,00005 | VI, 0,00001 |
|--|-------------------|-------------|--------------|----------------|---------------|---------------|----------------|
| 1. Adsorbat | Zimmertemperatur | | | | | ++ | |
| | Brutschrank . . . | | | | +++ | | |
| 2. Adsorbat | Zimmertemperatur | | | | + | | |
| | Brutschrank . . . | | | + | | | |
| 3. Adsorbat | Zimmertemperatur | 0 | | | | | |
| | Brutschrank . . . | 0 | | | | | |
| Nicht adsorb. Anteil | Zimmertemperatur | + | | | | | |
| | Brutschrank . . . | 0 | | | | | |
| Crocin nicht fraktioniert | Zimmertemperatur | | | | | | + |
| | Brutschrank . . . | | | | | | + |
| Grenzen der Hämolyse von 0,005—0,00001 gr. | | | | | | | |
| 1. Adsorbat | Zimmertemperatur | H | | | | | h |
| | Brutschrank . . . | | | | | | h |
| 2. Adsorbat | Zimmertemperatur | | | | | | h |
| | Brutschrank . . . | | | | | h | |
| 3. Adsorbat | Zimmertemperatur | 0 | | | | | |
| | Brutschrank . . . | 0 | | | | | |
| Nicht adsorb. Anteil | Zimmertemperatur | | | | h | | |
| | Brutschrank . . . | | | | h | | |
| Crocin nicht fraktioniert | Zimmertemperatur | H | | | | | h |
| | Brutschrank . . . | | | | | | h |
| Bezeichnungen: h = hoch deutliche Hämolyse. H = Grenze der vollständigen Hämolyse. 0 = keine Hämolyse. | | | | | | | |

Agglutinations- und Hämolyseversuche mit Crocinpräparaten, die aus einer anderen Fraktionierung mittelst basischem Aluminiumsulfat stammten, zeigten das folgende Bild:

Grenzen der Agglutination von 0,005—0,00001 gr.
(Mikroskopischer Befund).

| Menge des Präparates pro 10 cm ³ in Gramm | | I. 0,005 | II. 0,001 | III. 0,0005 | IV. 0,0001 | V. 0,00005 | VI. 0,00001 |
|---|---------------------------------------|-------------|--------------|----------------|---------------|---------------|----------------|
| 1. Adsorbat | Zimmertemperatur Brutschrank . . . | | | ++++ | ++ | | |
| Nicht ads. Anteil | Zimmertemperatur Brutschrank . . . | 0 | | | | | |
| 2. Adsorbat | Zimmertemperatur Brutschrank . . . | | | + | | | |
| Kreuzung von 1. Ads. u. nicht ads. Anteil | Zimmertemperatur Brutschrank . . . | | | ++++ | | | |
| Grenzen der Hämolyse von 0,005—0,00001 gr. | | | | | | | |
| 1. Adsorbat | Zimmertemperatur Brutschrank . . . | | | H H | | | h h |
| Nicht ads. Anteil | Zimmertemperatur Brutschrank . . . | | | | h h | | |
| 2. Adsorbat | Zimmertemperatur Brutschrank . . . | | H H | | | | h h |
| Kreuzung von 1. Ads. u. nicht ads. Anteil | Zimmertemperatur Brutschrank . . . | | | H H | | | h h |

Beispiel einer Crotinfraktionierung durch Kaolin:

a) 2 gr Crotin wurden in 100 cm³ destilliertem Wasser gelöst, klar filtriert. Dann wurden portionsweise 4 gr fein gebeuteltes, gut ausgekochtes Kaolin zugesetzt, gut durchgeschüttelt, dann filtriert. Das Filtrat wurde bei maximal 45° im Vakuum eingedampft. Die so erhaltene, grauschwarze Substanz ist ausserordentlich leicht und fast klar löslich in Wasser. Ausbeute 1,3 gr.

Die Kaolin-Adsorption wurde mit 60 cm³ 5-proz. Dinatriumphosphat-lösung behandelt und klar filtriert. Mit 60 cm³ Lösung wurde nachgewaschen, das Filtrat vier Tage im Pergamentschlauch dialysiert und nach Filtration im Vakuum eingedampft.

Grauweiße Substanz. Ausbeute 0,05 gr.

b) 200 cm³ Crotinlösung, enthaltend 7 gr Crotin, wurden mit 14 gr wie oben behandeltem Kaolin versetzt, gut durchgeschüttelt, klar filtriert, mit destilliertem Wasser nachgewaschen. Das Filtrat wurde im Vakuum eingedampft. Ausbeute 5,30 gr.

Die Kaolin-Adsorption wurde wie im vorigen Beispiel durch Dinatriumphosphat zerlegt. Ausbeute 1,05 gr.

Grenzen der Agglutination von 0,005—0.00001 gr.
(Mikroskopischer Befund).

| Menge des Präparates pro 10 cm ³ in Gramm | | I. 0,005 | II. 0,001 | III. 0,0005 | IV. 0,0001 | V. 0.00005 | VI. 0,00001 |
|---|-------------------|-------------|--------------|----------------|---------------|---------------|----------------|
| Nicht an Kao- lin adsorb. An- teil (Versuch a) | Zimmertemperatur | | | | + | | |
| | Brutschrank . . . | | | | + | | |
| Kaolinadsor- bat (Versuch a) | Zimmertemperatur | ++ | | | | | |
| | Brutschrank . . . | ++ | | | | | |
| Nicht an Kao- lin adsorb. An- teil (Versuch b) | Zimmertemperatur | | | ++ | | | |
| | Brutschrank . . . | | | + | | | |
| Kaolinadsor- bat (Versuch b) | Zimmertemperatur | | +++ | | | | |
| | Brutschrank . . . | | ++ | | | | |

Grenzen der Hämolyse von 0,005—0,00001 gr.

| | | | | | | | |
|--|-------------------|---|---|---|--|---|---|
| Nicht an Kao- lin adsorb. An- teil (Versuch a) | Zimmertemperatur | | | H | | | h |
| | Brutschrank . . . | | | H | | | h |
| Kaolinadsor- bat (Versuch a) | Zimmertemperatur | | | | | h | |
| | Brutschrank . . . | | | | | h | |
| Nicht an Kao- lin adsorb. An- teil (Versuch b) | Zimmertemperatur | | H | | | | |
| | Brutschrank . . . | | | H | | | |
| Kaolinadsor- bat (Versuch b) | Zimmertemperatur | H | | | | | h |
| | Brutschrank . . . | H | | | | | h |

4. Analyse und Zusammensetzung des Crotons.

Für die Hydrolyse wurde ein nach der vorgehend beschriebenen Methode dargestelltes I. Aluminiumhydroxyd-Adsorbat, das nach der Ablösung überdies noch mit Kaolin behandelt worden war, verwendet. Das hierfür bestimmte Croton hatte einen Aschengehalt von 3,34% (Substanz bei 110° getrocknet). Die Asche enthielt neben ziemlich viel Calcium etwas Lithium, Schwefel, Phosphorsäure und Salzsäure. In 1-proz. Lösung polarisiert zeigte das Croton eine Drehung von $[\alpha]_D^{20} = -2,143^\circ$. Zur Hydrolyse gelangten 90 gr des obigen Präparates mit einem Wassergehalt von 9,82%, entsprechend 81,17 gr wasserfreie Substanz. Alle folgenden Berechnungen beziehen sich auf diese.

Das Präparat wurde mit der sechsfachen Gewichtsmenge verdünnter Schwefelsäure (1 gr Schwefelsäure: 2 gr Wasser) während 20 Stunden hydrolysiert, dann filtriert. Das vorhandene Tryptophan zeigte sich gleich zu Beginn der Hydrolyse durch die tief violettrote Färbung der Lösung. Die Reaktion von *Adamkiewicz* fiel positiv aus. Bei der Filtration der Lösung wurden 7,4 gr Huminsubstanz erhalten mit

einem Aschengehalt von 6,32%. Die Untersuchung der Asche ergab viel Ca, SiO₂, ferner Mg, PO₄, S.

Die Aufarbeitung der Hydrolysenflüssigkeit und die Isolierung der Aminosäuren geschah nach der Methode von *H. D. Dakin*¹⁾; die Differenzierung des Stickstoffs nach dem Verfahren von *Hausmann*²⁾ und *van Slyke*³⁾. Über alle Einzelheiten vergleiche man die Dissertationen von *F. Weber* (Zürich 1924) und *P. J. van Slooten* (Zürich 1924).

Gefunden wurde in dem Crotinpräparat:

| | |
|---|--------|
| Gesamtstickstoff | 13,17% |
| Amidstickstoff | 1,50% |
| Huminstickstoff | 0,2% |
| Gesamtstickstoff der Monoaminosäuren | 7,14% |
| Gesamtstickstoff der Diaminosäuren | 3,14% |
| Argininstickstoff | 1,14% |
| Stickstoff im Rückstand der Argininbestimmung | 2,70% |

An Aminosäuren konnten isoliert werden:

| | |
|--|---------------|
| Alanin | 3,49% |
| Valin | 0,28% |
| Leucin | 22,05% |
| Phenylalanin? | |
| Tyrosin | 4,57% |
| Cystin | 0,88% |
| Prolin | 1,78% |
| Asparaginsäure | 1,70% |
| Glutaminsäure | 3,70% |
| Tryptophan vorhanden | |
| Arginin | 1,71% |
| Lysin | 3,53% |
| Histidin | 0 |
| Peptid-anhydride | 0,88% |
| Harzige Substanz aus dem Butylalkoholextrakt | 1,02% |
| Serin. | |
| Nicht identifizierte Aminosäuren | 10,68% |
| Huminsubstanz | 8,54% |
| Unlösliche Mineralsubstanz | 0,58% |
| Summa | <u>65,39%</u> |

Diese Crotin-analysenresultate bieten nach keiner Richtung etwas besonderes; das Toxalbumin hat eine Zusammensetzung, welche derjenigen anderer pflanzlicher Albumine ähnlich ist. Hervorzuheben ist vielleicht einzig, dass der Arginingehalt des Crotins — im Gegensatz zum Ricin, wo er über 11% ausmacht — sich auf sehr niedrigem Wert hält.

Die Mittel zu dieser Untersuchung und ebenso die für die Arbeiten über Ricin wurden uns von der *Stiftung für wissenschaftliche Forschung an der Universität Zürich* zur Verfügung gestellt. Wir sprechen dafür unsern besten Dank aus. Ebenso danken wir Hrn. Prof. *W. Silberschmidt* für seine Hilfe bei der Durchführung der Agglutinations- und Hämolyseprüfungen.

Zürich, Chemisches Laboratorium der Universität.

¹⁾ J. Biol. Chem. **44**, 499 (1920).

²⁾ Z. Physiol. Ch. **27**, 95 (1899); **29**, 136 (1900); **43**, 3170 (1910); **44**, 1684 (1911).

³⁾ J. Biol. Chem. **9**, 185 (1911).

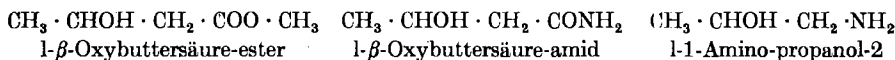
Abbau der l- β -Oxybuttersäure

von P. Karrer und W. Klarer.

(30. V. 25.)

Den Versuchen, l- β -Oxybuttersäure zu einfacheren Verbindungen abzubauen, lag die Absicht zugrunde, die Konfiguration dieser, bei Stoffwechselkrankheiten auftretenden Säure zu bestimmen.

l- β -Oxybuttersäure wurde aus dem Harn von Diabetikern isoliert. Ihren Methylester¹⁾ setzten wir mit Ammoniak in das Amid um. Es krystallisiert gut, Smp. 99—100°, $[\alpha]_D = -22,5^\circ$ (Methylalkohol). Durch Einwirkung von Brom und Alkali lässt es sich zum l-1-Amino-propanol-2 abbauen.



Die letztere Verbindung wurde als krystallisiertes Chlorhydrat isoliert, und als Platinchlorid-doppelsalz charakterisiert. Das Platin-komplexsalz schmilzt unter Zersetzung bei 198°, zeigt in Wasser $[\alpha]_D = -12,2^\circ$. Das Chlorhydrat besitzt die spez. Drehung -58° . Auch die freie Base ist linksdrehend ($[\alpha]_D$ ca. $-25,5^\circ$).

l-1-Amino-propanol-2-chlorhydrat gibt mit Silbernitrit neben anderen Produkten linksdrehendes Propan-diol-(1, 2)



das wir allerdings, der geringen, zur Verfügung stehenden Menge wegen, nicht ganz rein isolieren konnten.

Die letztere Verbindung, welcher auf Grund des vorbeschriebenen Abbaues dieselbe Konfiguration wie der l- β -Oxybuttersäure zugeschrieben werden muss, ist schon von *Le Bel* aus dem Racemat durch Einwirkung eines Bakteriums (*Bact. termo*) erhalten worden²⁾.

Wir hoffen, l-1-Amino-propanol-2 in bezug auf die Konfiguration mit aktiver Milchsäure in Beziehung setzen zu können.

l- β -Oxybuttersäure-amid.

Je 2 gr l- β -Oxybuttersäure-methylester wurden in Bombenröhren mit je 5 gr flüssigem Ammoniak eingeschmolzen und 60 Stunden bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Nach dem Öffnen der Röhren liess man das Ammoniak entweichen, löste den zurückbleibenden Syrup in der 10-fachen Menge heissen Essigesters. Beim Erkalten krystallisiert das Amid in grossen, wasserhellen, sechsseitigen Platten. Nach zweimaligem Umkrystallisieren aus demselben Lösungsmittel ist die Substanz rein. Smp. 99—100°.

¹⁾ E. Fischer und Helmut Scheibler, B. 42, 1221 (1909).

²⁾ J. 1881, 512.

Das l-β-Oxybuttersäure-amid ist leicht löslich in Wasser und Alkohol, sehr wenig löslich in Äther.

0,008035 gr Subst. gaben 0,01375 gr CO₂ und 0,006365 gr H₂O

0,00724 gr Subst. gaben 0,870 cm³ N₂, (16°, 721 mm)

C₄H₉O₂N Ber. C 46,56 H 8,80 N 13,60%

Gef. „ 46,67 „ 8,86 „ 13,47%

0,2210 gr Subst. gelöst in Methylalkohol. Gesamtgew. d. Lsg. 8,6765 gr; l = 1 dm;

s = 0,789; $\alpha_D^{20} = -0,452^\circ$; $[\alpha]_D^{20} = -22,49^\circ$.

l-1-Amino-propanol-2.

5,15 gr l-β-Oxybuttersäure-amid ($\frac{1}{20}$ Mol.) werden in 76 cm³ Bariumhydroxydlösung ($\frac{1}{20}$ Mol. Ba(OH)₂, da 1 cm³ 0,05596 gr Ba(OH)₂ enthält) gelöst, mit 8 gr Brom ($\frac{1}{10}$ Mol.) versetzt; die Flüssigkeit wird durch Wasserzusatz auf 300 cm³ gebracht. Nach 10 Minuten wurden von neuem 306 cm³ obiger Barytlösung hinzugefügt; die Mischung erhitzen wir während einer Stunde auf 90°. Nach dem Erkalten fällt man die Hauptmenge des Bariumions durch Einleiten von Kohlendioxyd aus, filtrierte und entfernte die letzten Bariumionreste durch quantitative Ausfällung mittels Schwefelsäure. Die Lösung darf nachher weder auf Zusatz von Schwefelsäure noch von Bariumchlorid eine Trübung zeigen.

Sie wird nun zur Entfernung von Bromion mit Silbercarbonat gerührt, das in Lösung gegangene Silberion hierauf mit Salzsäure ausgefällt, und das saure Filtrat bei 45° im Vakuum zum Syrup eingengt. Dieser erstarrt im Vakuumexsiccator nach 1 bis 2 Tagen zu nadeligen Krystallen, dem Chlorhydrat des l-1-Aminopropanols-2.

Da das Chlorhydrat schlecht zu reinigen ist, verwandelten wir es in das Platinkomplexsalz.

1 gr, gelöst in absolutem Alkohol, wird mit 10 gr 20-proz., alkoholischer Platinchlorwasserstoffsäurelösung versetzt. Dabei erstarrt die Mischung zu einer gelben Krystallmasse. Zur Reinigung wird sie in sehr wenig Wasser aufgenommen, und die Lösung mit warmem, absolutem Alkohol versetzt. Beim Erkalten krystallisiert das Platinkomplexsalz in glänzenden, gelben Nadeln, die zu Büscheln vereinigt sind, aus.

Das Salz bräunt sich im Schmelzpunktsröhrchen bei 194° und schmilzt dann unter Zersetzung bei 198°.

0,01682 gr Subst. gaben 0,00800 gr CO₂ und 0,005485 gr H₂O

0,10386 gr Subst. gaben 0,03714 gr Pt.

(C₃H₁₀ON)₂PtCl₆ Ber. C 12,86 H 3,60 Pt 34,84%

Gef. „ 12,98 „ 3,65 „ 35,7%

0,3898 gr Subst. gelöst in Wasser. Gesamtgew. d. Lösung 13,4078 gr; l=1 dm.;

s = 1,0298; $\alpha_D^{20} = -0,365^\circ$; $[\alpha]_D^{20} = -12,2^\circ$.

Dieselbe Lösung wurde benutzt, um das Drehungsvermögen des Chlorhydrates zu bestimmen. Zu diesem Zweck setzte man der Flüssig-

keit 0,1038 gr Kaliumchlorid zu, wodurch die Platinchlorwasserstoffsäure als Kaliumsalz ausgefällt wurde. Nach dem Abfiltrieren des Niederschlages war die Drehung der Flüssigkeit fast die nämliche wie früher, $\alpha_D^{20} = -0,345$. Daraus ergibt sich als spez. Drehung des l-1-Amino-propanol-2-chlorhydrates -58° .

Diese Lösung wurde schliesslich noch benutzt, um auch über die Richtung und ungefähre Grösse der spez. Drehung der freien l-1-Amino-propanol-2-base ein Bild zu erhalten. Wir versetzten sie mit soviel Natronlauge, als der Menge der gebundenen Salzsäure entsprach. Die Lösung, welche nunmehr das freie Alkoholamin enthielt, lenkte im 1 dm-Rohr das polarisierte Licht um $-0,100^\circ$ ab. Daraus berechnet sich $[\alpha]_D = \text{ca. } -25,5^\circ$.

Um das l-1-Amino-propanol-2 in aktives Propylenglykol überzuführen, wurde sein chlorwasserstoffsäures Salz mit Silbernitrit behandelt. Nach dem Eindampfen des Filtrates blieb ein Rückstand, der, bei 11 mm Druck destilliert, zwischen 70 bis 80° überging. Das klare Destillat war stickstofffrei, lenkte das polarisierte Licht nach links ab (1,02 gr in Wasser; Gewicht der Lösung 12,4638 gr; $l=1$ dm; $\alpha_D = -1,548^\circ$). Der Kohlenstoffwert fiel für l-Propylenglykol ca. 2% zu tief aus und die weitere Reinigung mussten wir vorläufig wegen Materialmangel zurückstellen. Trotzdem lassen es Analyse und optische Aktivität kaum zweifelhaft erscheinen, dass ein wesentlicher Bestandteil der Flüssigkeit l-Propylenglykol ist.

Zürich, Chemisches Laboratorium der Universität.

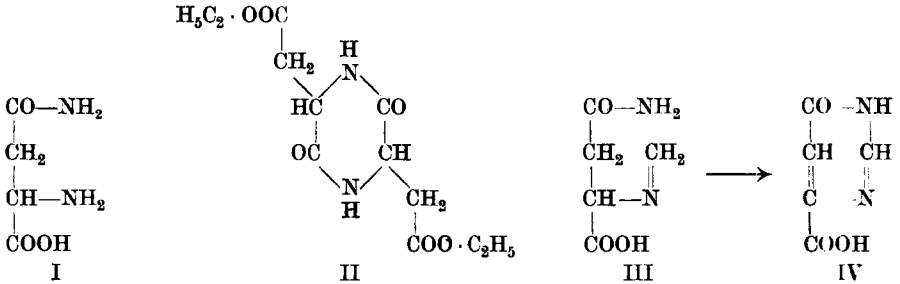
Sur la cyclisation de l'asparagine. Dérivés de l'aminosuccinimide

par E. Cherbuliez et I.-F. Chambers.

(2. VI. 25.)

On sait que la synthèse biologique des dérivés hétérocycliques azotés se fait avant tout dans la cellule végétale. Cette synthèse, à partir de l'anhydride carbonique de l'air et de l'azote combiné minéral, passe certainement par l'étape intermédiaire de dérivés acycliques formés d'abord. A ce point de vue, les transformations *in vitro* de substances azotées acycliques en dérivés hétérocycliques présentent un intérêt particulier lorsqu'il s'agit de substances acycliques qui jouent un rôle dans le métabolisme végétal. Parmi les corps de ce genre on peut citer notamment l'asparagine ou monamide de l'acide aminosuccinique (I). L'importance de cette substance pour le métabolisme végétal ainsi que ses relations avec les matières protéiques sont connues. On peut se demander si cette même substance ne pourrait pas intervenir également dans la synthèse d'hétérocycles azotés.

On connaît déjà quelques réactions très simples de cyclisation qui permettent de passer de l'asparagine aux cycles soit pyrimidique soit pipérazique. En effet, il suffit de porter l'aspartate d'éthyle à une température appropriée¹⁾ pour le transformer en éther dicéto-pipérazine-diacétique (II), selon la réaction classique de condensation des éthers des acides α -aminés. D'autre part, M. *Stavritch* a montré avec l'un de nous²⁾ que les produits de condensation des aldéhydes avec l'asparagine sont transformés par oxydation en pyrimidines. Avec le dérivé formaldéhydique (III) par exemple on obtient ainsi la 6-oxy-pyrimidine (IV).



L'asparagine est la monamide d'un acide succinique substitué. Comme la succinmonamide, elle devrait pouvoir former facilement par déshydratation intramoléculaire l'imide cyclique correspondante, l'aminosuccinimide. Soumise à l'action de la chaleur, l'asparagine subit cependant une condensation différente; il y a départ d'eau entre des fonctions carboxyle d'une première molécule et le groupe amino d'une seconde etc., avec formation de substances à chaîne ouverte et de poids moléculaire variable. Lorsque l'on soumet à l'action de la chaleur non pas l'asparagine elle-même, mais un dérivé acylé de cette substance, le groupe amino bloqué ne prend pas part à la réaction et on réalise alors une déshydratation intramoléculaire. On obtient ainsi des aminosuccinimides acylées, dérivées de l'aminosuccinimide ou véritable aspartimide³⁾ encore inconnue. Cette réaction établit un passage de l'asparagine à un troisième système hétérocyclique, celui du pyrrol.

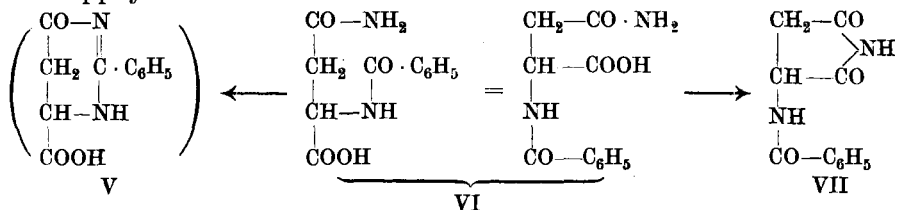
Lorsqu'on examine la formule d'une acyl-asparagine (formules VI), on voit que ce corps pourrait fournir par départ d'eau non seulement

¹⁾ *E. Fischer et E. Königs*, B. **37**, 4601 (1904).

²⁾ *Helv.* **5**, 267 (1922).

³⁾ *Körner et Menozzi* ont préparé par l'action de l'ammoniaque sur le bromo-succinate ou le fumarate d'éthyle une substance de la formule brute d'une imide de l'acide aspartique, G. **17**, 173, 226 (1887). On obtient ce corps également par l'action de l'ammoniaque sur l'asparaginate d'éthyle (*Piutti*, G. **18**, 473 (1888)). *Fischer et Königs* (*loc. cit.*) ont montré que cette „aspartimide“ est en réalité la diamide de l'acide dicéto-pipérazine-diacétique, puisqu'on l'obtient aussi par l'action de l'ammoniaque sur l'éther éthylique (II) de cet acide.

une succinimide (VII), mais aussi une dihydro-pyrimidine (V). La transformation des aldéhyde-asparagines en pyrimidines par oxydation, transformation que nous venons de citer, montre la facilité avec laquelle cette dernière cyclisation peut s'effectuer. Pour pouvoir choisir entre les deux configurations V et VII pour nos substances, il suffit de s'appuyer sur les observations suivantes.

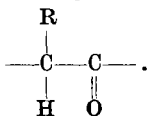


Le cycle pyrimidique, même partiellement hydrogéné, est en général assez stable vis-à-vis d'agents hydrolysants; une succinimide par contre se laissera transformer facilement sous l'influence d'un alcali en un acide succinaminique. L'action de l'hypobromite conduira dans le cas d'une dihydro-pyrimidine à une pyrimidine bromée; une succinimide devrait donner un dérivé de l'acide diamino-propionique par application ménagée de ce réactif, ou bien elle sera détruite partiellement avec formation en même temps d'un peu d'acide succinaminique substitué, par l'influence de l'alcali.

Le produit de déshydratation de la benzoyl-asparagine se laisse transformer en benzoyl-asparagine par traitement à l'eau de baryte. Traité à l'hypobromite dans les conditions dans lesquelles on prépare des bromopyrimidines à partir des aldéhyde-asparagines, il ne fournit également que de la benzoyl-asparagine régénérée. Dès lors, la formule d'une acyl-aminosuccinimide s'impose pour ce corps. On peut trouver du reste encore un argument en faveur de cette formule dans le fait que le départ d'eau n'a plus lieu lorsque la fonction carboxyle n'est plus libre: le sel de potassium de la benzoyl-asparagine ne fournit que de la benzamide par désamination de l'asparagine, lorsque on le place dans les conditions de formation de la benzoyl-aminosuccinimide.

Comme nous allons le montrer dans une prochaine communication, la succinimide fixe très facilement une molécule d'aldéhyde formique avec production d'un dérivé oxyméthylé à l'azote. La benzoyl-aminosuccinimide se comporte d'une manière absolument analogue. Comme la succinimide, elle donne aussi un dérivé sodique en solution alcoolique.

La benzoyl-aminosuccinimide qu'on obtient par déshydratation de la benzoyl-asparagine dans le vide à 200° est inactive. Le carbone dissymétrique s'y trouve dans un cycle, voisin d'un groupe carbonyle:



La racémisation de ce groupement à la température élevée à laquelle il est soumis n'a rien d'étonnant.

La formation de succinimides substituées à partir des acyl-asparagines est toujours accompagnée d'une certaine décomposition de l'asparagine, probablement d'une désamination partielle. Ces réactions secondaires sont d'autant plus prononcées que le poids moléculaire de l'acyle introduit est plus faible. Peu importantes pour le dérivé benzoylé, elles sont considérables avec le dérivé acétylé, et le dérivé formylé ne fournit plus que du formiate d'ammonium à côté de produits de décomposition de l'asparagine.

On ne connaît jusqu'à présent, parmi les aminopyrrols non substitués, qu'un uréthane de l' α -aminopyrrol¹⁾. La transformation des acyl-aminosuccinimides en dérivés pyrroliques présenterait de ce fait un intérêt particulier. Nous n'avons cependant pas pu la réaliser jusqu'à présent.

BENZOYL-AMINOSUCCINIMIDE (VII).

5 gr. de benzoyl-asparagine²⁾ sont chauffés dans le vide à l'aide d'un bain porté rapidement à 200°, dont on laisse la température s'abaisser à environ 170° dans le laps d'une demi-heure. La substance fond avec un dégagement de gaz, qui s'arrête presque complètement au bout du temps indiqué. Après refroidissement, on dissout le résidu vitreux dans 140 cm³ d'alcool bouillant. La solution filtrée à chaud laisse déposer après 12 heures 0,4 gr. d'un léger précipité floconneux fondant à 240—245° (on trouvera plus bas quelques indications sur ce corps). Par concentration de la solution filtrée à 40 cm³, on obtient 2,8 gr. de petits cristaux blancs fondant à 215—220°. Le rendement en ce produit est de 61% si on néglige le fait que la matière première n'est pas pure³⁾; en réalité le rendement est encore supérieur. Par recristallisation dans de l'alcool, on obtient de fines aiguilles fondant à 225—226°, solubles à l'ébullition dans 60 parties d'alcool et dans 90 parties d'eau, insolubles dans l'éther, le benzène et la ligroïne. La solution aqueuse de la substance ne présente pas de réaction acide au tournesol; elle ne dissout pas l'hydrate de cuivre précipité, mais comme beaucoup d'imides et d'amides cycliques, la substance se dissout plus facilement dans de l'alcali que dans l'eau. La solution aqueuse est dépourvue d'activité optique.

¹⁾ *Piccinini, Salmoni, G. 32, I, 250 (1902).*

²⁾ *Pauly, Weir, B. 43, 661 (1910).* La benzoyl-asparagine obtenue par benzylation de l'asparagine en solution aqueuse contient toujours de l'acide benzoyl-aspartique qui ne se laisse pas éliminer même par des cristallisations répétées ou des précipitations fractionnées de la solution alcaline du produit. La présence de l'acide benzoyl-aspartique n'entrave pas la préparation de la benzoyl-aminosuccinimide.

³⁾ Voir note précédente.

Séchée dans le vide sulfurique, la substance a donné les chiffres suivants.

| | | | |
|--|-------------------------------------|----------------------------|-----------------------------|
| 0,1484 gr. subst. ont donné | 0,3313 gr. CO ₂ | et | 0,0610 gr. H ₂ O |
| 0,1016 gr. subst. ont donné | 11,6 cm ³ N ₂ | (18°, 736,5 mm, KOH 1 : 3) | |
| Calculé pour C ₁₁ H ₁₀ O ₃ N ₂ | C 60,55 | H 4,62 | N 12,84% |
| Trouvé | „ 60,88 | „ 4,60 | „ 12,71% |

Dérivé sodique: Une solution de 3,3 gr. de benzoyl-aminosuccinimide dans 180 cm³ d'alcool absolu est additionnée de 1,2 gr. d'éthylate de sodium dans 16 cm³ d'alcool absolu. Par évaporation de la solution dans le vide, reprise du résidu dans 16 cm³ d'alcool absolu et évaporation de cette solution dans le vide, on obtient un résidu amorphe, très hygroscopique, qui se laisse pulvériser à l'abri de l'humidité. Le produit est soluble dans 5 parties d'alcool et insoluble dans l'éther.

| | |
|--|--|
| 0,4360 gr. subst. ont donné | 0,1202 gr. Na ₂ SO ₄ |
| Calculé pour C ₁₁ H ₉ O ₃ N ₂ Na | Na 9,58% |
| Trouvé | „ 8,93% |

Le *produit sublimé* — environ 0,5 gr. de 5 gr. de benzoyl-asparagine — forme des paillettes blanches, solubles dans l'eau, fondant à 180—184°. Par recristallisation dans de l'alcool on obtient un produit fondant à 183—185° qui possède à peu près la composition d'un benzoate acide d'ammonium. Le produit sublimé en présente du reste toutes les réactions: sa solution aqueuse est acide, par cristallisation elle abandonne de l'acide benzoïque, l'addition de soude caustique provoque un dégagement d'ammoniaque, le nitrate d'argent précipite du benzoate d'argent (Ag calculé 47,13%, trouvé 47,29%). — Il suffit de chauffer du benzoate d'ammonium dans le vide pour obtenir par sublimation des paillettes identiques au corps fondant à 183—185°.

Analyse du produit fondant à 183—185°.

| | | | |
|---|------------------------------------|--------------------------|-----------------------------|
| 0,1478 gr. subst. ont donné | 0,3475 gr. CO ₂ | et | 0,0780 gr. H ₂ O |
| 0,1163 gr. subst. ont donné | 5,8 cm ³ N ₂ | (21°, 734 mm, KOH 1 : 3) | |
| Calculé pour C ₇ H ₉ O ₂ N | (sel neutre) C 60,4 | H 6,5 | N 10,0% |
| „ „ C ₁₄ H ₁₅ O ₄ N | (sel acide) „ 64,34 | „ 5,79 | „ 5,36% |
| Trouvé | „ 64,12 | „ 5,90 | „ 5,45% |

Le *précipité floconneux* (0,4 gr.) qui se dépose d'abord de la solution alcoolique du produit de déshydratation brut fond à 240—245°. Pour le purifier, on le dissout dans 400 cm³ d'alcool, on concentre la solution à 40 cm³ et on laisse reposer. Par des répétitions multipliées de cette opération on obtient finalement de petites paillettes blanches fondant à 245—250° avec décomposition. A l'analyse, cette substance fournit des chiffres qui correspondent à peu près à la composition d'une *benzoyl-aspart-diamide*: CONH₂—CH₂—CH(NHCOC₆H₅)—CONH₂. Par traitement à l'eau de baryte au bain-marie pendant une heure, on provoque une régénération partielle de benzoyl-asparagine (0,03 gr. de substance, fondant à 190—194° comme son mélange avec de la benzoyl-asparagine, retirés de 0,1 gr. du produit 245—250°), réaction qui n'est pas en contradiction avec cette formule. L'exiguïté des quantités obtenues n'a pas permis d'en approfondir l'examen.

| | | | |
|--|--------------------------------------|--------------------------|-----------------------------|
| 0,0684 gr. subst. ont donné | 0,1397 gr. CO ₂ | et | 0,0354 gr. H ₂ O |
| 0,0771 gr. subst. ont donné | 12,95 cm ³ N ₂ | (20°, 739 mm, KOH 1 : 3) | |
| Calculé pour C ₁₁ H ₁₃ O ₃ N ₂ | C 56,14 | H 5,57 | N 17,37% |
| Trouvé | „ 55,70 | „ 5,79 | „ 18,59% |

Régénération de benzoyl-asparagine de la benzoyl-aminosuccinimide.

Par traitement en solution fortement alcaline par une molécule d'hypobromite à froid¹⁾, on obtient de la benzoyl-asparagine fondant à 190—192°, n'abaissant pas le point de fusion de la benzoyl-asparagine primitive. Nous n'avons pas étudié l'application de l'hypobromite selon *Hofmann*, cette réaction étant analogue à celle qu'ont étudiée MM. *Karrer* et *Schlosser*²⁾ dans le cas de l'acétyl-asparagine.

La régénération de la benzoyl-asparagine est due uniquement à l'action de l'alcali. Aussi peut-on la provoquer par exemple en chauffant au bain-marie le dérivé de la succinimide avec de l'eau de baryte saturée à froid, pendant trois heures. Après élimination de la baryte par l'acide sulfurique, la solution filtrée laisse déposer de petites paillettes blanches, fondant à 190—192°.

0,0937 gr. subst. ont donné 0,1909 gr. CO₂ et 0,0442 gr. H₂O
 0,1319 gr. subst. ont donné 13,8 cm³ N₂ (17,5°, 741 mm, KOH 1 : 3)
 Calculé pour C₁₁H₁₂O₄N₂ C 55,91 H 5,13 N 11,87%
 Trouvé „ 55,56 „ 5,28 „ 11,75%

La benzoyl-asparagine régénérée est dépourvue d'activité optique (le produit de benzoylation de la l-asparagine est dextrogyre). Comme la benzoyl-l-asparagine ne perd pas son pouvoir rotatoire par un traitement à l'eau de baryte, identique à celui qui vient d'être décrit, l'inactivité observée de la benzoyl-aminosuccinimide ne peut pas être due à la faiblesse du pouvoir rotatoire qu'elle pourrait avoir; on a bien affaire à une substance racémisée.

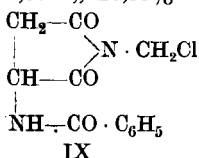
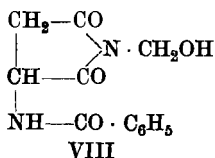
N-Oxyméthyl-benzoyl-aminosuccinimide (VIII).

Une solution de 2 gr. de benzoyl-aminosuccinimide dans 12 cm³ d'eau est additionnée à l'ébullition de 1,5 gr. de formol. La solution laisse déposer après quelques heures 2,1 gr. de petites aiguilles blanches (rendement 92%).

Pour l'analyse, nous avons recristallisé la substance dans de l'eau contenant un peu d'aldéhyde formique.

Très soluble dans l'eau, ce corps se dissout à l'ébullition dans 14 parties d'alcool; il est insoluble dans l'éther et le benzène. A l'air il se décompose lentement par dissociation en ses composants. Plongé dans un bain chauffé, il fond à 155—159°.

0,1509 gr. subst. ont donné 0,3246 gr. CO₂ et 0,0590 gr. H₂O
 0,1448 gr. subst. ont donné 14,6 cm³ N₂ (19°, 720 mm, KOH 1 : 3)
 Calculé pour C₁₂H₁₂O₄N₂ C 58,04 H 4,88 N 11,29%
 Trouvé „ 58,67 „ 4,37 „ 10,90%



¹⁾ *Cherbuliez* et *Stavritch*, *Helv.* **5**, 267 (1922). ²⁾ *Helv.* **6**, 411 (1923).

N-Chlorométhyl-benzoyl-aminosuccinimide (IX).

2,6 gr. du produit précédent sont dissous dans 80 cm³ de chloroforme bouillant. On y ajoute 6 gr. de pentachlorure de phosphore en petites quantités. Le pentachlorure se dissout avec dégagement de gaz chlorhydrique. On évapore ensuite le chloroforme au bain-marie. Le résidu huileux est traité avec 10 cm³ d'eau. Après destruction de l'oxychlorure de phosphore, le nouveau corps se prend en une masse cristalline. Par recristallisations répétées dans de l'alcool on obtient finalement un produit exempt de sels inorganiques, mais dont l'analyse, après dessiccation dans le vide sulfurique, n'a pas donné de très bons résultats.

La substance se présente sous forme de fines aiguilles blanches fondant à 155—157°, solubles dans 15 parties d'alcool, 25 parties de chloroforme, 110 parties d'éther, à l'ébullition, et insolubles dans le benzène.

| | | | |
|---|-------------------------------------|----------------------------|-----------------------------|
| 0,1086 gr. subst. ont donné | 0,2125 gr. CO ₂ | et | 0,0481 gr. H ₂ O |
| 0,0585 gr. subst. ont donné | 5,25 cm ³ N ₂ | (16°, 733,5 mm, KOH 1 : 3) | |
| 0,1798 gr. subst. ont donné | 0,0975 gr. AgCl | | |
| Calculé pour C ₁₂ H ₁₁ O ₃ N ₂ Cl | C 54,02 | H 4,16 | N 10,50 |
| Cl | 13,30% | | |
| Trouvé | „ 53,36 | „ 4,95 | „ 10,51 |
| | | | „ 13,41% |

ACÉTYL-AMINOSUCCINIMIDE.

Lorsqu'on porte l'acétyl-asparagine¹⁾ à environ 200° dans le vide, on observe bien un dégagement de gaz assez rapide qui finit par s'arrêter presque complètement, mais le résidu de cette opération est un sirop incristallisable. Pour obtenir un produit cristallisé, il faut distiller ce résidu dans le vide, ce qui entraîne une carbonisation assez considérable.

4 gr. d'acétyl-asparagine sont distillés dans le vide d'une trompe à eau (l'emploi d'une trompe à mercure conduit sensiblement aux mêmes résultats). Jusqu'à une température du bain d'environ 200°, il passe un liquide clair formé essentiellement d'acétamide (0,2 gr., cristallisant après redistillation et n'abaissant pas le point de fusion de l'acétamide). Vers 280° (thermomètre dans le bain), on observe la distillation d'une huile jaunâtre qui cristallise très lentement en aiguilles prismatiques. Rendement en produit brut séché sur plaque poreuse 0,7 gr. ou 19,5% de la théorie. Par recristallisation dans de l'alcool, on obtient de petits cristaux incolores, fondant à 170—171°, solubles dans 7 parties d'eau et 15 parties d'alcool bouillants, très peu solubles dans l'éther.

| | | | |
|--|-------------------------------------|--------------------------|-----------------------------|
| 0,1260 gr. subst. ont donné | 0,2129 gr. CO ₂ | et | 0,0633 gr. H ₂ O |
| 0,1429 gr. subst. ont donné | 21,9 cm ³ N ₂ | (20°, 764 mm, KOH 1 : 3) | |
| Calculé pour C ₈ H ₉ O ₃ N ₂ | C 46,13 | H 5,17 | N 17,95% |
| Trouvé | „ 46,08 | „ 5,62 | „ 17,54% |

¹⁾ *Karrer et Schlosser*, loc. cit.

Dans ses propriétés, l'acétyl-aminosuccinimide se rapproche tout-à-fait de la benzoyl-aminosuccinimide, de laquelle elle se distingue surtout par sa plus grande solubilité. Elle se combine notamment à l'aldéhyde formique pour donner un produit d'addition très soluble dans l'eau et cristallisant difficilement, substance que nous n'avons pas analysée.

Essai de préparation de la formyl-aminosuccinimide.

Nous avons préparé la matière première pour cet essai, la *formyl-asparagine*, en traitant l'asparagine anhydre au bain-marie avec de l'acide formique cristallisable, selon la méthode générale de formylation des acides aminés¹⁾.

Un mélange de 4 gr. d'asparagine déshydratée et de 6 gr. d'acide formique est chauffé quatre heures au bain-marie. On distille ensuite sous pression réduite l'excès d'acide formique et l'eau formée. Cette suite d'opérations est répétée encore deux fois en ajoutant successivement 5 et 4 gr. d'acide formique au résidu. Après la dernière distillation on reprend la masse visqueuse dans 8 cm³ d'eau chaude et on ajoute 50 cm³ d'alcool. Il se précipite une petite quantité d'une huile foncée qui ne cristallise pas et qui est rejetée. Par précipitation fractionnée de la solution par de petites quantités d'éther on obtient de fines aiguilles prismatiques fondant à 168—169° avec dégagement de gaz. La substance est soluble à chaud dans 3 parties d'eau et 5 parties d'alcool; elle est très peu soluble dans l'éther, le benzène et la ligroïne.

| | | | |
|---|-------------------------------------|--------------------------|-----------------------------|
| 0,1326 gr. subst. ont donné | 0,2251 gr. CO ₂ | et | 0,0937 gr. H ₂ O |
| 0,2491 gr. subst. ont donné | 35,2 cm ³ N ₂ | (20°, 729 mm, KOH 1 : 3) | |
| Calculé pour C ₅ H ₈ O ₄ N ₂ + H ₂ O | C 33,69 | H 5,66 | N 15,73% |
| Trouvé | „ 33,62 | „ 5,74 | „ 15,41% |

D'après les résultats de l'analyse, la composition de ce corps est celle d'une formyl-asparagine avec une molécule d'eau de cristallisation ou bien celle d'un produit d'addition d'une molécule d'acide formique à l'asparagine, c'est-à-dire d'un formiate d'asparagine. Lorsqu'on essaie cependant de préparer un formiate d'asparagine dans les conditions dans lesquelles nous avons recristallisé le dérivé formylé — précipitation par l'alcool et l'éther d'une solution aqueuse d'asparagine renfermant un excès d'acide formique — on n'obtient que de l'asparagine. Pour cette raison nous considérons le produit du traitement par l'acide formique comme un dérivé formylé cristallisant avec une molécule d'eau quoique nous n'ayons pas pu réaliser le départ de cette molécule d'eau sans décomposition de la substance.

1,5 gr. de formyl-asparagine sont chauffés dans le vide. La substance fond avec dégagement de gaz. Par distillation on obtient un liquide incolore qui passe à environ 190° sous 13 mm et qui cristallise après refroidissement. C'est du formiate d'ammonium, fondant à

¹⁾ E. Fischer et O. Warburg, B. 38, 3987 (1905).

112—115° comme le mélange avec du formiate d'ammonium préparé à partir d'acide formique et d'ammoniaque, réduisant en solution aqueuse le nitrate d'argent, dégageant de l'ammoniaque après addition de soude caustique. Les 0,2 gr. de formiate obtenus correspondent à la décomposition de 38% de formyl-asparagine.

Essai de cyclisation du benzoyl-asparaginate de potassium.

On obtient ce sel de potassium par précipitation à l'alcool d'une solution de benzoyl-asparagine dans un équivalent de carbonate de potassium aqueux; il forme des paillettes blanches.

| | |
|--|----------|
| 0,3331 gr. subst. ont donné 0,0993 gr. K ₂ SO ₄ | |
| Calculé pour C ₁₁ H ₁₁ O ₄ N ₂ K | K 14,26% |
| Trouvé | „ 13,38% |

Par distillation de 5 gr. de ce sel dans le vide d'une trompe à eau on obtient à une température du bain inférieure à 300° 1,2 gr. d'un produit qui passe à 210° (13 mm).

Le produit recristallisé dans de l'alcool fond à 126—128° (benzamide p. f. 128°). Rendement 55%.

| | |
|--|-------------------------------|
| 0,1492 gr. subst. ont donné 0,3780 gr. CO ₂ et 0,0797 gr. H ₂ O | |
| 0,1294 gr. subst. ont donné 13,8 cm ³ N ₂ (21°, 735 mm, KOH 1 : 3) | |
| Calculé pour C ₇ H ₇ ON | C 69,39 H 5,83 N 11,56% |
| Trouvé | „ 69,10 „ 5,98 „ 11,67% |

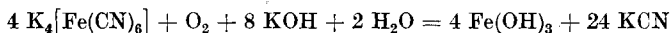
Genève, Laboratoire de Chimie organique.

Notiz über die Lichtempfindlichkeit des gelben Blutlaugensalzes

von Emil Baur.

(8. VI. 25.)

Es ist von Schönbein¹⁾ im Jahre 1846 beobachtet worden, dass gelbes Blutlaugensalz im Licht eine tiefer gelbe Färbung annimmt, gleichzeitig tritt alkalische Reaktion auf. und es lässt sich in der Lösung freies Cyanion nachweisen. Nachdem Kistiakowsky²⁾ im Jahre 1900 angegeben hatte, dass ein Luftstrom, der durch die Lösung geschickt wird, die Photolyse unterstützt, wurde von F. Haber³⁾ in Gemeinschaft mit G. W. A. Foster⁴⁾ festgestellt, dass beim Durchleiten von Sauerstoff durch eine alkalische Kaliumferrocyanidlösung im Licht ein Niederschlag von Ferrihydroxyd erhalten wird, und dass für 1 Mol Ferrihydroxyd annähernd 6 Mole Kaliumcyanid entstehen, sodass der Vorgang durch die Gleichung dargestellt werden kann:



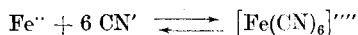
1) Fortschr. d. Physik 1846. S. 228. — Zitiert bei Eder, Photochemie, 3. Aufl. 1906, S. 338.

2) Z. El. Ch. 11, 846 (1905).

3) Z. physikal. Ch. 35, 431 (1900).

4) Soc. 89, 912 (1906).

Die Autoren nehmen an, dass die primäre Wirkung des Lichtes darin besteht, dass es das Komplexgleichgewicht:



nach links verschiebt; das weitere sind dann Folgereaktionen: Oxydation des Ferroions durch den Luftsauerstoff und nachfolgende Ausfällung des Ferriions durch Alkali.

Nun berichtete neuerdings *G. Baudisch*¹⁾ in Gemeinschaft mit *Lowrence* und *W. Bass*, dass alkalische Lösungen von gelbem Blutlaugensalz auch dann die tiefere Färbung am Licht annehmen, wenn die Luft zuvor aus der Lösung ausgekocht und ausgepumpt wurde und das luftleere Gefäss zugeschmolzen. Ich kann dies nicht nur bestätigen, sondern ich erhielt mit meiner, übrigens frisch bereiteten, Lösung von gelbem Blutlaugensalz, streng anaërob arbeitend, im Sonnenlicht auch einen Absatz von Ferrihydroxyd. Die anfängliche Farbvertiefung ist offenbar Ferrihydroxyd in kolloider Verteilung vor der Flockung.

Dieser Effekt ist sehr auffallend, wenn es sich wirklich um eine Veränderung des Ferrocyanides handeln sollte. Es muss ja dann eine innere Oxydation-Reduktion am Ferrocyan-Komplex vor sich gegangen sein: die Oxydation des Ferroions zum Ferriion muss durch eine Reduktion des Cyanions aufgewogen werden. Da Blausäure in ihrer Oxydationsstufe gleich Ameisensäure ist, so wäre es am nächsten liegend, an Reduktion zu Formaldehyd zu denken. Daneben müsste Ammoniak frei werden. Ich suchte daher in der ausgiebig belichteten, alkalischen Kaliumferrocyanidlösung, nachdem sich anaërob ein Absatz von Ferrihydroxyd gebildet hatte, dessen Menge übrigens nach einiger Zeit nicht mehr zunahm, sowohl nach Formaldehyd, als nach Ammoniak; ich konnte aber nichts von beiden entdecken.

Der Versuch verläuft ganz ähnlich in saurer Lösung, nur dass dann an Stelle von Ferrihydroxyd ein Niederschlag von Berlinerblau auftritt. Man füllt z. B. in eine zylindrische Flasche mit eingeschlifffenem Hahnrohr 150 cm³ 5-proz. Natriumferrocyanid, evakuiert längere Zeit bei etwa 70°, saugt 5—10 cm³ 10-proz. Schwefelsäure ein, schliesst den Hahn und versenkt das Ganze in eine geräumige Wasserwanne und belichtet im Freien. Man wird dann im Verlauf eines Tages einen nicht eben geringen Bodensatz von Berlinerblau erhalten. Aber auch in diesem Falle findet man in der Lösung ausser freier Blausäure kein weiteres Reaktionsprodukt.

Nun ist jedoch zu beachten, dass gewöhnliche Lösungen von gelbem Blutlaugensalz stets auch Ferricyanid enthalten. Nach *W. D. Treadwell*²⁾ ist eine reine Ferrocyanidlösung farblos; die gelbe Farbe des

¹⁾ B. 55, 2698 (1922).

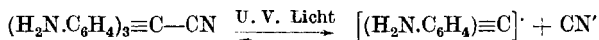
²⁾ Electro-titrations. Vortrag, Manchester, 2. Novbr. 1923. Journ. Soc. Dyers and Colourists. 40, 399 (1923). — Vergl. auch *W. D. Treadwell* und *Chervet*, Helv. 5, 633 (1922).

gelben Blutlaugensalzes kommt nur von Ferricyanid, das immer in ihm enthalten ist. Um die Lösung davon zu befreien, soll man sie nach *Treadwell*, nachdem man sie passend alkalisch gemacht hat, durch eine etwa 10 cm hohe Schicht von Aluminiumgries filtrieren. Indem ich meine Blutlaugensalzlösung (150 cm³ 5-proz. Natriumferrocyanid + 5 cm³ 10% Natriumhydroxyd) dieser Behandlung unterwarf, bekam ich eine fast farblose Lösung. Wurde diese wie oben evakuiert und alkalisch oder nach Ansäuern mit Schwefelsäure belichtet, so bekam ich in der alkalischen Lösung nur noch einen ganz schwachen Absatz von Ferrihydroxyd und in der sauren Lösung nur noch einen ganz schwachen Absatz von Berlinerblau. Man würde zweifellos auch die letzten Reste von Einwirkung beseitigen können, wenn die ganze Zubereitung bei Ausschluss von Luft vorgenommen und völlig farblose Ferrocyanidlösungen zur Exposition gebracht würden. In der Tat bemerkt *G. W. Foster*¹⁾, dass er an einer alkalischen Ferrocyanidlösung, welche er in einer Wasserstoffatmosphäre ausgekocht und unter Wasserstoff belichtet hatte, nach Belichtung keinen Niederschlag von Ferrihydroxyd entdecken konnte.

Hieraus ist nun zu schliessen, dass die Lichtempfindlichkeit nicht, wie man bisher annahm, am Ferrocyan-Komplex hängt, sondern am Ferricyan-Komplex. Die von *Schönbein* entdeckte und von den eingangs angeführten Autoren untersuchte Photolyse muss, was den primären Umsatz betrifft, geschrieben werden:



Vermutlich handelt es sich um eine umkehrbare Gleichgewichtsverschiebung, ähnlich der von *Lifschitz*²⁾ untersuchten Umsetzungen der Triaryl-acetonitrile in die zugehörigen Farbsalze, z. B.:



Von obigem Komplexzerfall wohl zu unterscheiden ist ein Oxydations-Reduktions-Zerfall, dem Ferricyanide im Licht noch ausserdem zu unterliegen scheinen, der indessen bis jetzt nur unvollständig untersucht ist.

Zürich, Physikal.-chem. Institut der Eidg. Techn. Hochschule.

Juni 1925.

¹⁾ a. a. O. S. 917.

²⁾ B. 52, 1919 (1919).

Recherches sur l'oxydation au moyen de l'ozone III. Obtention de la méthyl-vanilline, de l'héliotropine et de l'aldéhyde anisique

par E. Briner, H. v. Tscharnner et H. Paillard.

(10. VI. 25.)

Dans un mémoire précédent¹⁾, nous avons développé quelques généralités concernant l'emploi rationnel de l'ozone comme agent d'oxydation, en notant les avantages et les inconvénients de cet emploi. Nous avons tout spécialement souligné le fait que, jusqu'à présent, le chimiste s'était exclusivement préoccupé du rendement de production du corps à obtenir. Or, du point de vue technique, il faut aussi considérer l'utilisation de l'oxydant en lui-même surtout lorsqu'il s'agit d'un agent tel que l'ozone dont le prix de revient, bien que faible, n'est pas cependant négligeable, et qui, de plus, ne peut se conserver. En étudiant l'obtention de la vanilline²⁾ et du camphre³⁾, il a été reconnu que l'on pouvait, pour ces corps, beaucoup améliorer les rendements de l'ozonation, tout en se servant d'un ozone relativement concentré, en opérant à basse température et dans des dissolvants appropriés (tétrachlorure de carbone). La présente notice résume les résultats enregistrés⁴⁾ dans l'étude d'autres systèmes ayant conduit à des constatations instructives pour le problème général de l'ozonation. Les méthodes de travail et l'appareillage sont, à peu de chose près, conformes à la description qui en a été donnée dans le premier mémoire.

I

OZONATION COMPARATIVE DE L'ISOEUGÉNOL ET DU MÉTHYL-ISOEUGÉNOL.

Les recherches de *Fr. Fichter* et de *Arn. Christen*⁵⁾ ont montré que, lors de l'oxydation électrolytique d'un dérivé du benzène, la présence de l'hydroxyle phénolique favorise la formation de résines, au détriment naturellement du rendement de l'opération; la preuve en est dans l'amélioration du rendement qui se produit lorsqu'on opère sur un corps dont le groupement phénolique a été alcoylé. Il y avait intérêt, comme a bien voulu nous le suggérer le Prof. *Fichter*, à examiner si un phénomène semblable se manifeste dans le cas de l'oxydation au moyen de l'ozone. A cet effet, nous avons procédé à divers essais comparatifs d'ozonation dans les mêmes conditions que celles trouvées

¹⁾ *E. Briner, R. Patry et E. de Luserna, Helv. 7, 62 (1924).*

²⁾ *E. Briner, R. Patry et E. de Luserna, loc. cit.*

³⁾ *E. Briner, T. Egger et H. Paillard, Helv. 7, 1018 (1924).*

⁴⁾ Voir pour plus de détails *H. v. Tscharnner, thèse Genève 1925.*

⁵⁾ *Fr. Fichter et Arn. Christen, Helv. 8, 332 (1925).*

les meilleures dans le travail précédemment cité. Le dosage de la vanilline et de la méthyl-vanilline a été effectué comme suit: l'opération terminée, la solution de vanilline ou de son dérivé méthylyé a été traitée avec une liqueur concentrée de bisulfite de soude; on évite ainsi la résinification qui commencerait de suite; en effet, si on laisse la solution de vanilline exposée à l'air, elle prend très rapidement une coloration brune; ce traitement est renouvelé 3 ou 4 fois. Les solutions bisulfitiques réunies sont ensuite décomposées par l'acide sulfurique à 50%; la vanilline, ou la méthyl-vanilline, mise en liberté, est extraite à l'éther, l'extrait évaporé, et l'aldéhyde pesée après dessiccation en présence d'acide sulfurique.

Le tableau suivant contient les résultats de nos essais, dont les conditions communes sont: Système soumis à l'ozonation, 3 gr. d'isoeugénol ou de méthyl-isoeugénol dissous dans 50 à 60 cm³ de tétrachlorure de carbone; débit du courant gazeux ozoné, 6 lit./heure; température -15°.

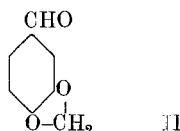
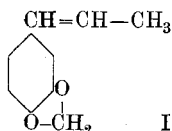
| Durée en minutes | Conc. O ₃ en % vol. | Gr. Vanilline produite | Gr. Méthyl-vanilline produite |
|------------------|--------------------------------|------------------------|-------------------------------|
| 90 | 7,2 | 0,52 | 0,94 |
| 60 | 9,3 | 0,45 | 0,80 |
| 90 | 9,3 | 0,63 | 1,35 |

On constate que, toutes choses égales, l'ozonation du méthyl-isoeugénol fournit de meilleurs rendements que celle de l'isoeugénol; c'est donc un phénomène analogue à celui qui s'est produit dans l'oxydation par voie électrolytique étudiée par *Fr. Fichter* et *A. Christen*.

II

OBTENTION DE L'HÉLIOTROPINE PAR OZONATION DE L'ISOSAFROL.

La préparation de l'héliotropine (II) par ozonation de l'isosafrol (I)



a fait l'objet de diverses publications¹⁾ dont aucune ne fournit de données bien précises sur le rendement. *Shoichiro Nagai*²⁾, en travaillant avec un ozone de 2—3% et un courant gazeux de 12 à 40 litres par heure, annonce être arrivé à un rendement de 85% en aldéhyde. Il prend comme dissolvant un mélange de tétrachlorure de carbone, de tétrachloréthane, de chloroforme, et d'éther de pétrole, dans lequel l'ozonide

¹⁾ Notamment *Otto*, Ann. chim. [7] **13**, 77 (1898); *Otto* et *Verley*, D. R. P. 97 620 (1895); *Trillat*, C. r. **133**, 822 (1901).

²⁾ *Shoichiro Nagai*, J. Chem. Ind. Japan, **25**, 631—652 (1922).

formé est insoluble et se précipite de suite. Dès que cet ozonide s'est séparé, il ajoute de nouveau de l'isosafrol et par cette méthode il arrive à soustraire l'aldéhyde à l'oxydation ultérieure en acide. Mais ce mode opératoire doit sans doute entraîner une forte consommation d'ozone, sur laquelle l'auteur ci-dessus ne donne aucun renseignement.

Comme dissolvant nous avons utilisé le tétrachlorure de carbone qui permet d'opérer à basse température. Le traitement par l'ozone et l'extraction de l'aldéhyde se font exactement de la même manière que dans le cas de la vanilline et de la méthyl-vanilline. On dissout 2 gr. d'isosafrol dans 30 à 40 cm³ de tétrachlorure de carbone et l'on fait passer dans le mélange un courant d'oxygène ozoné à raison de 6 litres par heure. On agite avec une lessive de bisulfite et au bout de quelques minutes la combinaison bisulfitique se prend en masse. Elle cristallise beaucoup plus facilement que celle de la méthyl-vanilline. On filtre ce précipité, le lave avec du tétrachlorure de carbone, l'essore à la trompe et le décompose par l'acide sulfurique étendu. L'héliotropine obtenue se présente sous forme de cristaux incolores que l'on pèse; exposés à l'air, ils se transforment assez vite en acide pipéronylique. Cet acide se produit d'ailleurs en grande quantité lors de l'ozonation. Les résultats de notre observation sont consignés dans les tableaux suivants, dans lesquels nous entendons sous le nom de rendement d'ozonation les proportions en % de l'ozone ayant servi à l'oxydation désirée (ici l'oxydation de l'isosafrol) et sous le nom de rendement chimique, les proportions en % de l'isosafrol transformé en héliotropine.

| Durée en minutes | Température +20°. Concentration d'ozone en % vol. 6,9—7,2. | | Température -15°. Concentration d'ozone en % vol. 6,9. | |
|------------------|--|--------------------|--|--------------------|
| | Rend. de l'ozonation | Rendement chimique | Rend. de l'ozonation | Rendement chimique |
| 20 | 49,7 | 24,3 | 53,4 | 27 |
| 30 | 58,3 | 46,0 | 58,3 | 46 |
| 35 | 50,8 | 46,7 | 48 | 43,2 |
| 40 | 41,1 | 37,8 | 33 | 33,4 |
| 60 | 22,5 | 29,1 | 19,9 | 27,5 |
| 90 | 12,8 | 24,3 | 12,8 | 22,6 |

Ainsi qu'on le voit les rendements passent par un maximum, comme cela s'est produit souvent dans nos essais. En ce qui concerne le rendement de l'ozonation, la valeur plus faible que l'on trouve généralement après une courte durée est due à la solubilisation d'une partie de l'ozone dans le dissolvant et peut-être aussi à un certain retard dans le commencement de l'oxydation. D'autre part, le rendement chimique passe par un maximum parce que, ainsi qu'on l'a déjà noté pour le camphre, la prolongation de l'opération contribue à transformer des proportions de plus en plus fortes d'héliotropine en acide.

Lorsque l'on passe de la température + 20° à la température -15°, les rendements d'ozonation et les rendements chimiques sont sensiblement du même ordre de grandeur à durée et concentration en ozone égales. Le refroidissement n'a donc pas exercé, comme dans les cas précédemment étudiés, d'influence favorable. La raison en est qu'ici l'utilisation meilleure de O₃ s'est manifestée surtout au bénéfice de l'oxydation ultérieure de l'aldéhyde en acide. Nous donnons dans les deux tableaux suivants encore quelques résultats présentant un certain intérêt.

Température - 15°. Concentration d'ozone en % vol. = 9,8

| Durée en minutes | Rendement de l'ozonation | Rendement chimique |
|------------------|--------------------------|--------------------|
| 20 | 40,8 | 29,1 |
| 30 | 34,3 | 36,1 |
| 35 | 33,3 | 41,5 |
| 40 | 27,8 | 37,2 |
| 60 | 11,4 | 18,9 |

Température + 20°. Concentration d'ozone en % vol. = 3,2

| Durée en minutes | Rendement de l'ozonation | Rendement chimique |
|------------------|--------------------------|--------------------|
| 20 | 49,1 | 10,8 |
| 60 | 51,3 | 36,1 |
| 90 | 44,7 | 40 |
| 105 | 31,1 | 32,4 |

Ces chiffres montrent qu'à durée égale l'abaissement de la concentration a pour effet d'augmenter le rendement de l'ozonation. En revanche le rendement chimique maximum en aldéhyde, pour une faible concentration en ozone, est du même ordre de grandeur que dans les autres cas; ce maximum n'est atteint que pour une durée trois fois plus longue, ce qui était à prévoir.

En résumé l'ozonation de l'isosafrol donne de meilleurs résultats lorsqu'on opère à la température ordinaire avec un gaz ozoné à environ 7%. Si l'on veut éviter de trop grandes pertes en ozone, il ne semble guère possible d'élever le rendement chimique au delà de 50%. En effet, si dans ce cas il ne se forme pas de résines, il faut compter avec l'oxydation ultérieure très facile de l'héliotropine.

A un point de vue plus général, cette facile oxydation de l'héliotropine en acide pipéronylique mérite d'être rattachée aux conceptions sur l'oxydation développées récemment par *Moureu et Dufraisse*¹⁾. Comme ces auteurs l'ont indiqué eux-mêmes, la vanilline, dont on connaît la résistance à l'oxydation, serait protégée par la présence de l'hydroxyle phénolique fonctionnant comme „antioxygène“. La

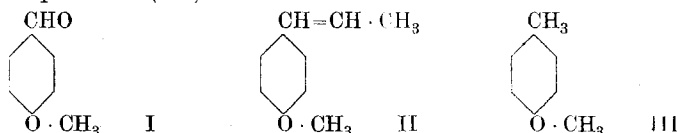
¹⁾ *Moureu et Dufraisse*, C. r. **174**, 258 (1922).

méthylvanilline paraît beaucoup plus facilement oxydable puisque *Fr. Fichter* et *Arn. Christen*¹⁾ ont constaté la formation notable d'acide vétratrique (12,7%) dans l'oxydation électrolytique du méthyliso-eugénol en méthylvanilline.

III.

OBTENTION DE L'ALDÉHYDE ANISIQUE PAR OZONATION DE L'ANÉTHOL.

Ce produit connu dans le commerce sous le nom d'aubépine artificielle se prépare par oxydation de l'essence d'anis; c'est le principe constituant de cette essence, l'anéthol (II) qui est transformé en aldéhyde anisique (I). On peut également l'obtenir par oxydation de l'éther méthylique du p-crésol (III).



Dans le travail précédemment cité, *Fr. Fichter* et *Arn. Christen* on étudié l'oxydation électrolytique de l'anéthol qui fournit de l'aldéhyde et de l'acide anisiques. Quant à la préparation de l'aldéhyde anisique par ozonation de l'anéthol, elle est décrite par *Otto*²⁾. Dans nos recherches, nous avons successivement soumis à l'ozone l'anéthol et l'éther méthylique du p-crésol.

a) Ozonation de l'anéthol.

Le mode de travail et l'extraction de l'aldéhyde de sa solution sont exactement les mêmes que dans le cas de l'héliotropine. Il est cependant nécessaire de décomposer le composé bisulfite par le carbonate de sodium, l'acide anisique qui se forme en grande quantité lors de l'ozonation, n'étant soluble ni dans le tétrachlorure de carbone ni dans l'eau acidulée. Nous avons opéré sur une dissolution de 3 gr. d'anéthol dans 30 à 40 cm³ de tétrachlorure de carbone avec un courant d'oxygène ozoné de 6 litres par heure.

Le tableau suivant indique les rendements en fonction de la durée à deux températures, concentration du gaz ozoné 7% O₃ en vol.

| Durée en minutes | Température +20°. | | Température -15° | |
|------------------|-----------------------|-----------------|-----------------------|-----------------|
| | Rendt. de l'ozonation | Rendt. chimique | Rendt. de l'ozonation | Rendt. chimique |
| 20 | 49,7 | 16,2 | 35,3 | 10,8 |
| 45 | 57,0 | 39,8 | 53,8 | 32,5 |
| 60 | 53,0 | 48,8 | 54,0 | 49,9 |
| 90 | 29,8 | 39,8 | 21,7 | 26,3 |
| 105 | 14,9 | 22,4 | — | — |

¹⁾ Loc. cit.

²⁾ *Otto*, Ann. chim. [7] **13**, 77 (1898); *Otto*, L'industrie des parfums, p. 582.

Il ressort des chiffres ci-dessus que soit à la température de $+20^{\circ}$ soit à celle de -15° , les rendements de l'ozonation et les rendements chimiques présentent chacun un maximum. Ces phénomènes que nous avons déjà constatés à propos de l'héliotropine sont dûs aux mêmes causes: dissolution initiale d'une certaine quantité d'ozone dans le tétrachlorure de carbone et formation de proportions croissantes d'acide.

Les deux tableaux suivants contiennent encore quelques données qui permettent de fixer l'influence de la température et de la concentration.

Température -15° . Concentration d'ozone en % vol. 9,8

| Durée en minutes | Rendement de l'ozonation | Rendement chimique |
|------------------|--------------------------|--------------------|
| 35 | 53,5 | 40,5 |
| 45 | 57,2 | 55,7 |
| 60 | 38,4 | 49,9 |

Température $+20^{\circ}$. Concentration d'ozone en % vol. 3,1

| Durée en minutes | Rendement de l'ozonation | Rendement chimique |
|------------------|--------------------------|--------------------|
| 60 | 30,0 | 12,6 |
| 120 | 29,0 | 23,6 |
| 150 | 29,0 | 38,5 |
| 165 | 40,6 | 43,4 |

On voit que pour l'aldéhyde anisique, malgré l'oxydation ultérieure en acide, l'abaissement de température et l'élévation de concentration ont été favorables, quoique à un moindre degré que pour le camphre.

b) Ozonation de l'éther méthylique du para-crésol.

Bien que nous attendant à un résultat négatif, que laisse prévoir la résistance souvent constatée du groupe CH_3 à l'oxydation par l'ozone¹⁾, nous avons cependant soumis à l'action d'un courant d'ozone, à différentes concentrations et à différentes températures, l'éther méthylique du para-crésol. Très vite après le commencement de l'opération nous avons constaté la formation d'iode dans la solution d'iodure de potassium, ce qui prouve que l'ozone ne réagit pas sur l'éther méthylique du para-crésol. Effectivement, nous n'avons pas constaté dans la solution, la moindre trace de la combinaison bisulfite qui aurait révélé la formation de l'aldéhyde anisique.

¹⁾ Cette résistance s'est manifestée une fois de plus dans le traitement par l'ozone de l'ortho-toluène sulfamide (*Briner et Visinand*, recherches inédites), lequel traitement n'a pas fourni la moindre trace de saccharine. En revanche par l'oxydation électrolytique de l'ortho-toluène sulfamide, *Fr. Fichter et H. Loewe* (*Helv.* 5, 60 (1922)) ont obtenu la saccharine avec des rendements satisfaisants.

Ainsi d'une façon générale l'effet utile de l'ozone est conditionné par la présence d'une chaîne latérale non saturée. Cette chaîne non saturée se prête à la formation d'un ozonide, lequel précède la production du composé stable que l'on cherche à obtenir. Une fois de plus on relèvera ici l'effet favorable qu'exerce, sur une transformation chimique, la possibilité de formation de corps intermédiaires: c'est encore là un nouvel exemple en faveur des idées théoriques formulées par *Kekulé*, *Van't Hoff* et *Ph. A. Guye*¹⁾, d'après lesquelles les réactions de substitution sont généralement précédées de réactions d'addition.

Ces recherches ont bénéficié d'une subvention accordé 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.
Mai 1925.

Considerazioni circa alcuni elementi della fertilità del suolo nel Cantone Ticino.

(In rapporto a „Das eiserne Gesetz des Tessins“)

di **A. Verda**.

(Comunicato del Laboratorio Chimico cantonale).

(9. V. 25.)

Il mio carissimo amico Ing. *Mansueto Pometta* ha pubblicato recentemente nel Bolletino della Nuova Società Elvetica uno studio accurato delle condizioni del nostro Cantone, specialmente in riguardo all' Agricoltura ed alla Selvicoltura ed ha messo in speciale evidenza le difficoltà enormi di varia natura contro quali urta ogni tentativo di sviluppo agricolo del nostro paese, difficoltà che costituiscono secondo lui una vera e propria „legge ferrea“.

Il Cantone Ticino ha una zona improduttiva di ben 33,2%, cioè superiore di 8% alla media svizzera che è di 25,2, media che è già per sé deficientissima. La zona produttiva spettante all' Agricoltura propriamente detta è poi inferiore di ben 11,6% alla media svizzera, mentre la parte toccante alla Selvicoltura è superiore di 3,6% alla media svizzera.

Nella zona riservata all' Agricoltura, quali sono le condizioni di fertilità del suolo, quale lo spessore dell' humus ed infine quale la composizione chimica del terreno coltivo? L'autore stesso risponde alle prime questioni, dimostrando come, contro ogni rosea illusione, di affrettati visitatori ed ammiratori superficiali delle nostre regioni,

¹⁾ J. chim. phys, **8**, 119 (1910).

la fertilità del suolo ticinese è assai mediocre, come lo strato di humus sia generalmente sottile, sopra la base sabbiosa o di un terreno prevalentemente siliceo, come anche questi strati sottili siano sottoposti alle ire dei fenomeni metereologici, che ogni anno con le violenti precipitazioni atmosferiche, ci danno con un numero straordinariamente grande di giornate di sole, in pochi giorni dell'anno, un quantitativo di acqua caduta superiore a quello delle altre regioni svizzere, con la mancanza di riserve nevose o di ghiacciai, impoveriscono sempre più le zone fertilizzabili.

Sulla natura chimica e biologica del terreno coltivato l'autore fa notare come uno studio completo e scientifico sia reso assai difficile dalle condizioni speciali orografiche, dalle varietà petrografiche, dalle variazioni innumerevoli delle reazioni chimiche e dei fenomeni biologici occasionali delle speciali circostanze metereologiche. In sintesi inevitabilmente generica, data la complessità degli argomenti trattati, l'autore fa osservare che il terreno è in generale arido, povero di terra fine e di elementi organici, di elementi solubili o porosi, e deficiente di sali calcarei.

Per quanto mi concerne, sia per le ricerche fatte anche a scopi diversi da differenti autori, sia ragionando in base alle nozioni acquisite negli ultimi cinquant'anni sulla natura geologica, orografica e petrografica delle nostre regioni, sia anche per le esperienze personali istituite pure in diverse occasioni, pur senza aver avuto come scopo precipuo lo studio della fertilità del nostro suolo, sono in grado di confermare la conclusione generica suindicata, e ritengo che non sia inutile di documentarla in uno studio speciale, a conferma della tesi che le cattive condizioni dell'Agricoltura nel nostro paese, non sono esclusivamente da attribuire ad indifferenza o meno ancora a neghittosità, delle nostre popolazioni, ma sono in gran parte la risultante di una legge ferrea che ha accumulato difficoltà su difficoltà, spingendo da molti secoli, ma più negli ultimi tempi i ticinesi a cercare nell'emigrazione un compenso alla durezza delle condizioni stesse. Che in conseguenza dell'emigrazione l'agricoltura sia stata trascurata e quindi le sue condizioni siano andate man mano peggiorando è cosa che si può ammettere facilmente, ma è questo un circolo vizioso, probabilmente senza uscita, se tale circolo non si rompe con una forza esterna e di carattere affatto straordinario.

Dal punto di vista particolare dell'agricoltura, la natura dei terreni può variare per circostanze diverse e per diverse accidentalità del terreno anche in zone limitate, ma solo entro certi limiti. La composizione chimica della superficie del suolo, quella che ha più interesse da un punto di vista di fertilità del suolo, è in generale la conseguenza diretta della natura geologica e petrografica del terreno, corretta dal regime dei corsi d'acqua e modificata talvolta da scoscendimenti, frane ecc.

In uno studio comparativo delle acque potabili del Cantone ticino, abbiamo dato alcuni anni or sono¹⁾ un cenno sommario della natura geologica dei bacini imbriferi delle acque stesse, che può benissimo dare un'idea anche nel caso attuale dello scheletro sul quale si sono andati formando i nostri terreni coltivati. In generale poi il regime delle acque sotterranee, specialmente di quelle a bassa profondità è in relazione diretta con la composizione chimica del terreno ed è l'indice indiretto della fertilità del terreno stesso, in quanto sono appunto gli elementi solubili del terreno che hanno nella composizione chimica dei terreni coltivati la massima importanza in rapporto alla fertilità del suolo.

Possiamo quindi citare e richiamare quello studio, quantunque fatto con intendimenti assolutamente diversi da quelli attuali. In un certo qual modo, si può dire che la circostanza della diversità dello scopo aumenta il valore delle constatazioni fatte allora.

I lettori d'*Helvetica Chimica Acta* possono consultare al riguardo il Fascicolo I del Volume III 1920 con la nota: Studio comparativo delle acque potabili del Cantone Ticino dal punto di vista chimico e microbiologico.

Volendo ora esaminare un pò più particolarmente l'orografia e la petrografia del nostro Cantone, possiamo seguire le ricerche fatte dall'illustre Geologo lombardo *Torquato Taramelli*, che nella sua classica monografia „I Tre Laghi“, ha preso in considerazione speciale la parte meridionale del nostro Cantone da Bellinzona in giù. In fondo è questa la parte migliore, dal punto di vista agricolo, in quanto le Valli sopracenerine di Leventina, Blenio e Valle Maggia, sono costituite quasi esclusivamente da terreni cristallini, ed in gran parte incultivabili.

Studi più recenti (1904) furono fatti da altri autori e dovremo limitarci a citare quelli che sono a noi noti. *Bistram*²⁾ studiò la regione dolomitica delle alpi luganesi. *Schmidt* e *Preiswerk* poi studiarono assai dettagliatamente le alpi lepontiche³⁾.

Dal punto di vista idrografico, l'Ufficio federale di Economia delle acque, ebbe pure a pubblicare studi sulle nostre regioni, pubblicando una monografia speciale „Tessingebiet von den Quellen bis zum Villoresikanal“, un Contributo all'Idrografia del Lago maggiore, un Progetto per la sistemazione del Ceresio. Inoltre in uno Studio sulle Acque del sottosuolo in Svizzera furono esaminate in modo particolare le condizioni delle acque sotterranee in Leventina presso Ambri-Piotta.

Da tutti questi studi potranno essere ricavate utili nozioni sulla natura del suolo ticinese.

¹⁾ *Helv.* 3, 3 (1920).

²⁾ *v. Bistram*, Das Dolomitgebiet der Luganeser Alpen, *Berichte der Naturf. Ges. Freiburg i. B.*

³⁾ *Geolog. Beschreibung der Lepont. Alpen*, bei *A. Franke*, Bern.

Da un punto di vista agricolo, se noi lasciamo da parte le magrezze di terreno delle nostre valli superiori limitate a piccole striscie infinitamente frazionate, le zone di qualche importanza si possono ridurre alle seguenti:

1.° Il piano di Magadino, con la sottile striscia viticola che da Camorino e da Carasso si estende in posizione un poco rialzata fino al lago Maggiore. Comprendremo pure in questa zona tutta la parte pianeggiante della Valle del Ticino.

2.° Il Delta della Maggia, pure con sottili striscie di terreno in riva al lago da Ascona a Brissago.

3.° Il Piano del Vedeggio, con la collina di Breganzona ed il Malcantone.

4.° Il Delta del Cassarate con due sottili striscie di terreno alle falde della catena calcarea del Monte Boglia, da una parte, e lungo il digradare delle colline micaschistiche del S. Bernardo e di Massagno.

5.° Il pian Scairolo con le colline adiacenti e le piccole striscie di terreno poste in riva del Ceresio.

6.° La parte piana ed in collina del distretto di Mendrisio.

IL PIANO DI MAGADINO.

Negli studi geologici citati sopra, le regioni alluvionali sono indubbiamente quelle meno studiate, il geologo avendo tendenza a fermarsi piuttosto sulle zone montuose, come quelle che presentano maggior interesse nello studio della formazione tectonica delle regioni. La natura delle masse alluvionali che hanno formato questa vasta pianura è in rapporto diretto con quella dei massi e delle giogaje da cui scendono il Ticino ed i suoi affluenti.

*Preiswerk*¹⁾ che ha studiato questa regione ed in modo particolare la Leventina descrive con molti particolari sia le zone pianeggianti della valle, che gli scoscendimenti, le terrazze, le morene principali e locali, indica la presenza di elementi jurassici e calcarei nelle filliti del cosiddetto „Bündnerschiefer“ che si trova nei massicci del Gottardo, negli schisti triasici del Piora, nelle zone marmoree dell' Alpe Ravina sopra Airolo, nelle Dolomiti di Campolungo, di Prato e di Bedretto, nelle zone gessose di Val Bedretto con i filoni secondari di Val Canaria, quindi passa a descrivere le quarziti sparse pure qua e là nella zona nordica del Ticino, le anfiboliti di Val Tremola, per arrivare poi alle rocce eruttive di Antigorio ed alle rocce cristalline costituenti il Gneiss del Ticino o Paragneiss.

Quantunque le rocce rapidamente da noi esaminate, in natura esistano in un numero grandissimo di varietà, le composizioni chimiche dei vari tipi esposti non variano molto e sono, secondo analisi del Dr. *Hinden*, di *Grubenmann* e di altri chimici, per quanto concerne gli elementi principali, le seguenti:

¹⁾ loco citato.

| | Filliti del Bündnerschiefer | Anfiboliti | Anti-goriti | Gneiss pirose-nico | Para-Gneiss | Orto-Gneiss |
|--------------------------------|-----------------------------|-------------|-------------|--------------------|-------------|-------------|
| SiO ₂ | 73—78% | 45—48% | 37—40% | 57—62% | 58,8% | 70,3% |
| Al ₂ O ₃ | 4,6—6,5 | 16—29 | 8—9 | 10—20 | 27,5 | 16,6 |
| FeO | 1,7—2,2 | 9,5—12, 5—6 | 10—12 | 0,5—5 | 7,5 | 2,8 |
| MgO | 1,0—1,6 | 2,4—7 | 28—30 | 6,3 | 2,1 | 0,5 |
| CaO | 6,1—7,1 | 10—12 | 2,2 | 12,3 | 1,4 | 1,1 |
| Na ₂ O | 1,7—2,5 | 2,3—2,8 | 0,8 | 2,6 | 0,9 | 3,1 |
| K ₂ O | 0,2—0,7 | 0,7—0,8 | 0,8 | 3,3 | 0,9 | 3,9 |

Quanto alle rocce triasiche, alla cosiddetta Rauwacke ed al gesso dell' Alta Leventina, sono pietre calcaree di composizione diversa con un tenore di calce che può variare tra un minimo di 40 ed un massimo di 90—95%. Ci mancano dati dettagliati delle Valli Verzasca, Morobbia, Blenio e Mesocco, formate da rocce cristalline con qualche micaschisto.

La zona alluvionale che è formata prevalentemente da questi massi rocciosi è data come formata da una terra sabbiosa ricca di silice e con un tenore di calce che varia da 0,5 fino a 5%. Noi abbiamo avuto occasione di analizzare numerose acque di queste regioni e diamo qui sotto le composizioni chimiche di alcuni tipi:

| | Fiume Ticino nella zona bellinzonese | Fiume Ticino presso Biasca | Fiume Ticino presso Faido | Fiume Ticino sotto Ambri | Fiume Ticino sotto Airole |
|--|--------------------------------------|----------------------------|---------------------------|--------------------------|---------------------------|
| Alcalinità cm ³ n. HCl ^{0/100} | 1,2 | 1,4 | 1,3 | | |
| Durezza totale | 10,5 | 12,0 | 13,4 | | |
| „ temporan. | 6,0 | 7,0 | 6,5 | | |
| „ permanente | 4,5 | 5,0 | 6,9 | | |
| Residuo secco mg | 125 mg | 140 mg | 160 | | |
| „ calcinato | 105 | 120 | 134 | | |
| Materie organiche | 20 | 20 | 38 | | |
| Ammoniaca | traccie | traccie | traccie | | |
| Cloruri (Cl) | ” | ” | ” | | |
| Solfati (SO ₄) | 0 | 0 | 0 | | |
| Nitrati (NO ₃) | 0 | 0 | 0 | | |

| | Sottosuolo Bellinzona | Lago Maggiore a Locarno | Sorgenti Bell. Moni-ghetto | Sottosuolo a Giubiasco | Sorgenti Biasca | Sorgenti Faido |
|--|-----------------------|-------------------------|----------------------------|------------------------|-----------------|----------------|
| Alcalinità cm ³ n. HCl ^{0/100} | 1,5 | 0,7 | 0,3 | 0,6 | 0,4 | 1,0 |
| Durezza totale | 12,1 | 6,0 | 3,0 | 4,5 | 5,1 | 10,0 |
| „ temporan. | 7,5 | 3,5 | 1,5 | 3,0 | 2,0 | 5,0 |
| „ permanente | 4,6 | 2,5 | 1,5 | 1,5 | 3,1 | 5,0 |
| Residuo secco mg. | 153 mg. | 80 mg. | 56 mg. | 75 mg. | 68 | 130 |
| „ calcin. | 121 | 60 | 30 | 45 | 51 | 100 |
| Materie organiche | 34 | 35 | 39 | 125 ¹⁾ | 45 | 15,8 |
| Ammoniaca | traccie | deboli | traccie | traccie | 0,03 | 0,02 |
| Cl ¹ | ” | ” | ” | ” | 2,05 | 0 |
| SO ₄ | 0 | ” | ” | 0 | deb. tracc. | deb. tracc. |
| NO ₃ | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |

¹⁾ Vicino ad un pozzo nero.

| | Sorgenti Bodio | Sorgenti Lavorgo | Sorgenti Airolo N. | Sorgenti Airolo S. | Sorgenti Compro- vasco | Sorgenti Olivone |
|---|-------------------|---------------------|-----------------------|-----------------------|------------------------------|---------------------|
| Alcalinità cm ³ n.HCl‰ ₀₀ | 0,6 | 0,5 | 2,4 | 1,7 | 1,1 | 1,3 |
| Durezza totale | 3,7 | 6,1 | 28,8 | 9,6 | 12,0 | 7,4 |
| „ temporan. | 3,0 | 2,5 | 12,0 | 8,5 | 5,5 | 6,5 |
| „ permanente | 0,7 | 3,6 | 16,8 | 1,1 | 6,5 | 0,9 |
| Residuo secco | 47 | 70 | 370 | 118 | 145 | 95 |
| „ calcinato | 37 | 61 | 288 | 98 | 120 | 74 |
| Materie organiche | 7 | 5 | 9,4 | 11,1 | 41,5 | 27,5 |
| Ammoniacca | 0 | 0 | 0 | 0 | tracc.min. | 0 |
| Cl | 0 | 0 | traccie | 0 | „ | 0 |
| SO ₄ | 0 | 0 | presenti | traccie | 0 | 0 |
| NO ₃ | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |

Il tenore relativamente un po' elevato delle acque del fiume Ticino, è dato, oltrechè dalle zone triasiche di Val Bedretto, Val Canaria e Tremorgio, anche dall'afflusso delle acque della zona del Ritom. Noi abbiamo pubblicato a suo tempo¹⁾ la composizione chimica delle acque del Ritom (prima che il lago fosse stato parzialmente vuotato ed adibito a produzione di energia elettrica), e dei suoi affluenti, che sono in parte vere acque minerali fortemente calcaree e saline.

Premesso questo rapido esame delle condizioni del terreno nelle zone montuose che hanno contribuito a formare l'importantè zona agricola del piano di Magadino, possiamo ora passare ad esaminare con maggiori particolarità la fertilità del suolo di questa zona, sulla scorta di uno studio speciale fatto al riguardo nel 1902, per incarico del Governo ticinese dagli Ing. *Acerbi* ed *Urbano* di Milano, autori di un progetto di bonifica del piano di Magadino. Le Analisi furono fatte dal Laboratorio della Regia Scuola di Agricoltura di Milano. (Il nostro Laboratorio cantonale non esisteva allora che in uno stato un pò rudimentale.)

Questi due periti che furono anche coadiuvati nella discussione dei dati tecnico-agrari dal Prof. Dr. *Azzimonti* della R. S. S. di Agricoltura di Milano, premettono che le condizioni meteorologiche del piano di Magadino devono considerarsi sfavorevoli, per la irregolare ripartizione delle piogge. Un terreno come quello di questo piano non dovrebbe, con colture di piante erbacee, stare più di 10—12 giorni senza pioggia. Esso potrebbe essere usato per cereali vernini, ma difficilmente per il mais, anche se fosse possibile una sufficiente irrigazione, perchè questa pianta difficilmente nel periodo di vegetazione maggio-settembre potrebbe trovare una somma di calore e di luce necessaria alla maturazione. L'esperienza fatta durante la guerra con tentativi di colti-

¹⁾ Vedi le ultime tabelle della Monografia nostra sulle Acque del Cantone Ticino (loco citato) pag. 14—15.

vazione di mais nella zona Osogna—Castione è stata di fatto delle più disastrose¹⁾.

Il terreno stesso poi ha una costituzione prevalentemente sabbiosa con elementi micacei. Il quantitativo di argilla greggia, che dal lato agricolo ha un'importanza capitale, non supera il 77 per mille e discende anche al 57. Manca un vero e proprio scheletro grossolano è vero, ma difetta anche il materiale minutissimo argilliforme.

L'umidità contenuta nel terreno è generalmente deficiente (3—5%) e si riduce a poca cosa nel sottosuolo immediato (2—4%).

Il Calcare è in difetto eccessivo in alcuni terreni come i campioni N. 39 e 40, che ne contengono meno dell'1%, sufficiente in altri, nel sottosuolo immediato è contenuto in dose maggiore. Quanto agli altri principi alimentari delle piante, quali l'azoto, il fosforo e la potassa, è probabile che il loro stato di assimilazione lasci molto a desiderare.

Difatti la dose tenue di materie organiche e di sali minerali contenute anche nelle acque superficiali, indica una deficiente solubilità di questi elementi contenuti nel terreno.

Il terreno ha un potere di ritenere l'acqua di pioggia assai limitato, per cui è indispensabile l'irrigazione e l'aggiunta di materie fertilizzanti in copia. I periti consigliano in modo particolare al governo ticinese di promuovere la costruzione di una rete di fognature nella città di Bellinzona, da distribuire poi con l'acqua di irrigazione, in modo analogo a quanto succede nei dintorni di Milano con le acque del canale Vettabia. Inoltre è necessario dare larga estensione alla zona prativa, alleando gli interessi del piano con quelli del monte, e facendo scendere al piano d'inverno il bestiame che d'estate alpeggia sugli alpi, lasciando al piano copia di stallatico indispensabile a migliorare la costituzione del terreno.

Noi non abbiamo naturalmente nulla da aggiungere o da togliere alle conclusioni della relazione tecnico-agricola della bonifica del piano di Magadino. Però ci viene spontanea una domanda la cui risposta deve essere lasciata ai competenti. Data la mancanza di neve nel periodo invernale e la frequenza dei geli, non vi è pericolo che anche i cereali vernini abbiano a soffrire negli inverni asciutti e freddi che non sono infrequenti in questa regione come in tutto il Ticino meridionale?

Quello che è certo ad ogni modo e che balza in prima linea all'occhio si è che la bonifica del piano di Magadino è un'opera costosissima ed il cui rendimento è certamente a lunga scadenza e non tanto facile come si potrebbe credere, nè tanto sicuro da permettere che essa venga fatta col capitale privato. E un'opera che dovrebbe o potrebbe

¹⁾ Forse, come ebbe ad affermarci un competente, non sono tanto la luce ed il colore che sono deficienti nel periodo di insolazione estivo, quanto l'influenza che è esercitata sui terreni dalle correnti fredde di acqua sotterranea del piano del Ticino. In alcuni punti del piano di Bellinzona, il mais fare coltivato con successo in piccoli compicelli.

forse essere fatta coll' intervento della Confederazione, forse nella speranza di crearsi un piccolo granajo per eventuali periodi bellici, ma nè il Cantone le cui finanze sono stremate, nè i privati a cui non potrebbe arridere speranza di guadagni non troppo lontani, potranno dare più di modesti contributi.

L' analisi di terreni posti a monte del piano di Magadino e coltivati a vite, eseguita dalla Stazione federale viticola di Lausanne nei comuni di Gudo e Gordola, conferma un tenore bassissimo di sali calcarei solubili (circa 0,2%).

Laboratorio di Chimica agraria e stazione agraria sperimentale della R. Scuola superiore di agricoltura di Milano.

Certificato di Analisi 38.

Rilasciato al sig. Ing. *Natale Acerbi*, Milano.

Oggetto dell' analisi: Campione di terreno.

Indicazioni: Campione tolto al ponticello che traversa la bolla andando a Gordola, presso il ponte ferr. di Verzasca, prof. della terra veg. 60 cent. Campione III a superficie.

Data della ricevuta 3 gennaio 1903.

Si chiede: analisi.

Risultato dell' analisi.

In 1000 parti di terreno secco all' aria

| | |
|------------------------------------|---------|
| Scheletro | 0,600 |
| Terra fina (sotto mm. 1) | 999,400 |

In 1000 parti di terra fina

| | |
|---|--------|
| Umidità | 20,40 |
| Sostanze organiche (perdita alla calcinazione) | 104,00 |
| Calcare | 1,39 |
| Anidride fosforica { totale | 1,92 |
| solub. in soluz. citrica | — |
| Ossido si potassio (sol. in acido clor. al 25%) | 8,08 |
| Azoto | 3,10 |

Levigazione con mm 0,2 di velocità per secondo

| | |
|--------------------------|-----|
| Sabbia greggia | 923 |
| Argilla „ | 77 |

Certificato di Analisi.

Oggetto dell' analisi: Campione di terreno.

Indicazioni: Presa alla vecchia corros. della Verzasca — sponda sinistra della Verzasca — circa 500 m. sotto il ponte ferr. — Prof. della terra veg. 2 m. Camp. 4-b-a 1 m. di profondità.

Data della ricevuta: 3 gennaio 1903.

Si chiede: analisi.

Risultato dell' analisi.

In 1000 parti di terreno secco all' aria

| | |
|------------------------------------|--------|
| Scheletro | 0,65 |
| Terra fina (sotto mm. 1) | 999,35 |

| | |
|--|--------|
| In 1000 parti di terra fina | |
| Umidità | 22,00 |
| Sostanze organiche (perdita alla calcinazione) | 42,50 |
| Calcicare | 7,90 |
| Levigazione con mm. 0,2 di velocità per secondo | |
| Sabbia greggia | 937,50 |
| Argilla „ | 62,50 |

Certificato di Analisi N. 34 anno 1903.

Oggetto dell'analisi: Campione di terreno.

Indicazioni: I-a-Tolto alla destra del canale presso il Porto di Quartino. — Prof. della terra veget. cent. 80 — Strato superficiale.

Data della ricevuta: 3 gennaio 1903.

Si chiede: analisi.

Risultato dell'analisi.

| | |
|--|---------|
| In 1000 parti di terreno secco all'aria | |
| Scheletro | 0,900 |
| Terra fina (sotto mm. 1) | 999,100 |
| In 1000 parti di terra fina | |
| Umidità | 4,00 |
| Sostanze organiche (perdita alla calcinazione) | 43,20 |
| Calcicare | 29,50 |
| Levigazione con mm. 0,2 di velocità per secondo | |
| Sabbia greggia | 929,50 |
| Argilla „ | 70,50 |

Certificato di Analisi N. 35 anno 1903.

Oggetto dell'analisi: Campione di Terreno.

Indicazioni: Tolto alla destra del Can. di Quartino. — Profondità della terra veg. cent. 80 — Camp. I-b-a 40 cent. di profund.

Data della ricevuta: 3 gennaio 1903.

Si chiede: analisi.

Risultato dell'analisi.

| | |
|--|--------|
| In 1000 parti di terreno secco all'aria | |
| Scheletro | 1,60 |
| Terra fina (sotto mm. 1) | 998,40 |
| In 1000 parti di terra fina | |
| Umidità | 9,20 |
| Sostanze organiche (perdita alla calcinazione) | 33,80 |
| Calcicare | 54,00 |
| Levigazione con mm. 0,2 di velocità per secondo | |
| Sabbia greggia | 934,50 |
| Argilla „ | 65,50 |

Certificato di Analisi N. 36 anno 1903.

Oggetto dell'analisi: Terreno.

Indicazioni: Alla destra di Quartino a Reazzino — riva destra del canale. Prof. della terra veg. 1 m. Camp. 2-a. — Strato superficiale.

Data della ricevuta: 3 gennaio 1903.

Si chiede: analisi.

Risultato dell'analisi.

In 1000 parti di terreno secco all'aria

| | |
|------------------------------------|--------|
| Scheletro | 0,50 |
| Terra fina (sotto mm. 1) | 999,50 |

In 1000 parti di terra fina

| | |
|--|-------|
| Umidità | 63,00 |
| Sostanze organiche (perdita alla calcinazione) | 32,40 |
| Calcare | 20,60 |

Levigazione con mm. 0,2 di velocità per secondo

| | |
|--------------------------|--------|
| Sabbia greggia | 933,00 |
| Argilla „ | 67,00 |

Certificato di Analisi N. 37 anno 1903.

Oggetto dell'analisi: Campione di Terreno.

Indicazioni: Alla strada di Quartino a Reazzino — Riva destra del Canale — circa 1 Km. lontana dal canale. — Prof. terra veg. 1 m. — Campione 2-b tolto a 40 cent. prof.

Data della ricevuta: 3 gennaio 1903.

Risultato dell'analisi.

In 1000 parti di terreno secco all'aria

| | |
|------------------------------------|--------|
| Scheletro | 1,40 |
| Terra fina (sotto mm. 1) | 998,60 |

In 1000 parti di terra fina

| | |
|--|-------|
| Umidità | 21,20 |
| Sostanze organiche (perdita alla calcinazione) | 28,30 |
| Calcare | 40,80 |

Levigazione con mm. 0,2 di velocità per secondo

| | |
|--------------------------|--------|
| Sabbia greggia | 961,60 |
| Argilla „ | 38,40 |

Certificato di Analisi N. 39.

Oggetto dell'analisi: Campione di Terreno.

Indicazioni: Campione tolto al ponticello che traversa la bolla andando a Gordola, presso il Ponte ferr. di Verzasca. — Prof. della terra cent. 60 — Camp. III-b tolto a 40 cent. prof.

Data della ricevuta: 3 gennaio 1903.

Si chiede: analisi.

Risultato dell'analisi.

In 1000 parti di terreno secco all'aria.

| | |
|------------------------------------|---------|
| Scheletro | 1,100 |
| Terra fina (sotto mm. 1) | 998,900 |

In 1000 parti di terra fina

| | |
|--|-------|
| Umidità | 2,20 |
| Sostanze organiche (perdita alla calcinazione) | 47,00 |
| Calcare | 30,10 |

Levigazione con mm. 0,2 di velocità per secondo

| | |
|--------------------------|-----|
| Sabbia greggia | 925 |
| Argilla „ | 75 |

Certificato di Analisi N. 40.

Oggetto dell'analisi: Campione di terreno.

Indicazioni: Prova alla vecchia corrosione della Verzasca sponda sinistra della Verzasca,

circa 500 m. sotto il ponte ferroviario. — Prof. della terra veg. 2 dm — camp. IV-b superficiale.

Data della ricevuta: 3 gennaio 1903.

Si chiede: analisi.

Risultato dell'analisi.

In 1000 parti di terreno secco all'aria

| | |
|------------------------------------|--------|
| Scheletro | 0,80 |
| Terra fina (sotto mm. 1) | 999,20 |

In 1000 parti di terra fina

| | |
|--|-------|
| Umidità | 38,20 |
| Sostanze organiche (perdita alla calcinazione) | 51,40 |
| Calcare | 4,70 |

Levigazione con mm. 0,2 di velocità per secondo

| | |
|--------------------------|--------|
| Sabbia greggia | 943,00 |
| Argilla „ | 57,00 |

Laboratorio Cantonale d'Igiene del Cantone Ticino.

N. 816—817, 936—937. Lugano, li 15 giugno 1925.

Certificato di Analisi

Oggetto dell'analisi: Terra coltiva in vigne.

Marca o designazione: N. 1 et 2 Dintorni di Bellinzona; N. 3 Vigne di Camprino;

N. 4 Vigne Carasso.

Risultato dell'analisi.

| | N. 1 | N. 2 | N. 3 | N. 4 |
|--|------|------|------|------|
| Scheletro % | 5,5 | 6,0 | 26,0 | 19,0 |
| Terra fine | 94,5 | 94,0 | 74,0 | 81,0 |
| Alcalinità cm ³ HCl | 48 | 36 | 26,0 | 17,0 |
| CaCO ₃ % | 2,4 | 1,8 | 1,3 | 0,85 |
| Umidità | 1,92 | 2,0 | 0,8 | 2,0 |
| Perdita di calc. | 8,5 | 8,6 | 7,8 | 11,8 |
| Mat. organiche | 6,6 | 6,6 | 7,0 | 9,8 |
| P ₂ O ₅ | 0,9 | 0,3 | 0,08 | 0,39 |

Visto quali siano le condizioni di fertilità del suolo del piano di Magadino, si può indurre quali possano essere le condizioni del fondo della Valle superiore del Ticino, anche nei punti più larghi e pianeggianti. Troveremo indubbiamente una composizione chimica dei terreni non molto dissimile, visto che tale zona è pure formata dalle alluvioni degli stessi strati di rocce già descritte e di cui abbiamo esaminato la composizione chimica.

Possiamo aggiungere solo una circostanza alla quale abbiamo brevemente accennato superiormente. Nella Valle Riviera che va da Biasca fino alle prossimità di Bellinzona, si trovano pure quà e colà delle distese di terreno pianeggiante coltivate prevalentemente a prato. Durante la guerra parve alle autorità cantonali che in alcune di queste

zone di terreno coltivato sufficientemente protette dal fiume si potessero tentare alcune coltivazioni di cereali. I risultati furono assolutamente negativi¹⁾. Oltre alle stesse deficienze del terreno del piano di Magadino questo suolo fu trovato arido, scarso di umidità, dopo soli pochi giorni di pioggia. Inoltre data l'avvicinarsi dei due gioghi montuosi della Valle, mancano specialmente le condizioni d'insolazione, la luce ed il calore necessari allo sviluppo di colture di cereali.

Tali condizioni si fanno sempre più cattive più si risale il corso del fiume Ticino, tanto più che per lo più la valle si restringe sempre più e le acque arrivano in certi punti poco meno che alle due basi montane, senza coltura alcuna. Solo verso Faido si nota un allargamento della Valle ed alcune importanti distese di prati e più su verso Ambri-Piotta si ha un vero altopiano che raggiunge in qualche punto una larghezza di 400 m. fino a 600 m. Qui secondo le constatazioni fatte dall'Ufficio idrologico federale, il terreno presenta condizioni specialmente favorevoli di umidità, che arrivano quasi fino alla superficie del suolo. Inoltre il terreno è ricco di calce, data la vicinanza dei depositi triasici già descritti di Val Bedretto, Airolo e del Ritom. Presso il punto in cui questo piano si restringe vicino a Ponte Sordo, a 3 km. da Airolo è stato constatato nel sottosuolo un vero e proprio ruscello di acqua sotterranea, misurato dall'Ing. *Ghezzi* in 106 l. al min. E più in basso verso la stazione di Ambri-Piotta vengono alla luce due ruscelli aventi uno spaccio di acqua di 250 fino a 320 l. al min. In complesso, dedotte le acque superficiali, si calcolò che in questo piano vi sia una circolazione di acqua sotterranea di oltre 2000 l. al min. Gli idrografi dell'Ufficio Federale suppongono che il Ticino possa infiltrarsi nel terreno presso la stretta di Stalvedro.

Naturalmente una utilizzazione agricola di questa pianura il cui terreno potrebbe avere condizioni specialmente favorevoli non è possibile, se si eccettua la coltura prativa, dato che ci troviamo già ad un'altezza di quasi 1000 m. sul livello del mare e che le condizioni climatiche non permetterebbero colture diverse.

Un'altra zona pianeggiante si trova nella Valle di Blenio nei dintorni di Malvaglia. Vi furono già spese somme ingenti per il raggruppamento dei terreni del piano paludoso e la coltura della vite a monte vi dà risultati abbastanza buoni, riunita con la praticoltura ed alcuni campicelli coltivati a segale ed a patate. Resa difficile dal cambio francese l'emigrazione invernale, si è in questi ultimi anni dovuto estendere l'emigrazione completa e le braccia fanno difetto. Ad ogni modo sarà difficile poter sviluppare in queste valli colture diverse da quelle confermate all'esperienza d'isolamento.

¹⁾ L'esperimento non è forse assolutamente conclusivo, perchè si Naltare di terreno vergine e sabbioso nei guoli il concime naturale veniva rapidamente assorbito ed avrebbe dovuto essere impiegato con larghezza straordinaria.

IL DELTA DELLA MAGGIA

La natura geologica della zona montuosa da cui scendono la Maggia ed i suoi affluenti è pure stata studiata dettagliatamente dal *Preiswerk* ed ha una sensibile analogia con quella della Valle Leventina e delle valli da cui scendono gli affluenti del Ticino.

Come particolarità di questa regione si citano i numerosi blocchi erratici di Val Bavona, che sono stati citati anche nella monografia di *Mansueto Pometta*, che indicava come i contadini di quella valle approfittano anche delle piccole zolle erbose che si sviluppano alle sommità di questi blocchi; tanta è la scarsità del terreno coltivo in queste regioni che la terra coltiva è stata, portata dall'uomo sui blocchi errativi, per riparata delle ellunioni. Si notano pure le frane di Menzonio, di Fusio e quelle di Val Bavona.

Morene principali si trovano pure in questa regione provenienti dai ghiacciai della Maggia di Peccia e Bavona. Morene locali si hanno specialmente dintorno alla Cristallina, all'Alpe Formazona. Ma lo stesso autore fa notare che sui fianchi assai erti della zona della Maggia le morene provenienti dai ghiacciai principali sono rimaste in piccolissime proporzioni. Mancano quindi depositi importanti di schisti calcarei e di rocce dolomitiche, che si riscontrano solo in piccoli strati isolati nella gran massa delle rocce cristalline. Il cosiddetto Bündnerschiefer della zona del Gottardo si trova solo intorno a Fusio e Campo V. M., le fillite calcaree sono feldspatizzate, cioè più ricche in silicati di alluminio e potassio, che per es. quelle della zona del Sempione.

Il Trias è qui pochissimo rappresentato, vi sono alcune dolomie nella zona di Campolungo, ma è difficile stabilire se possano trovarsi od influenzare maggiormente la zona del versante del Ticino, che quella del versante della Maggia. Marmi si trovano a Corte della Fontana, Fusio, Gheiba in Val Peccia, ma in piccolissime quantità. Altri elementi triasici si riscontrano verso Sambuco, presso la Cristallina nel cosiddetto Teggiolomulde.

Predominano indiscutibilmente le rocce cristalline rappresentate da alcune specialità quali il Gneiss di Antigorio, i graniti di Alpigia e Matorello. La pietra ollare di Val Peccia, proviene da Gneiss.

La composizione chimica di alcuni dei principali elementi di queste rocce è indicata dalla tabella seguente:

| | Granito del Matorello | Granito gabroidico | Granito Alpigia | Peridotite dal Gneiss di Antigorio |
|--|--------------------------|-----------------------|--------------------|--|
| SiO ₂ | 68,35% | 46,70% | 50,25% | 43,85% |
| Al ₂ O ₃ | 15,86 | 17,47 | 14,89 | 11,67 |
| Fe ₂ O ₃ | 0,78 | 2,61 | 2,35 | 2,80 |
| MgO | 1,22 | 5,50 | 8,02 | 22,07 |
| CaO | 3,10 | 8,6 | 9,85 | 4,81 |
| Na ₂ O | 3,07 | 2,6 | 2,1 | 2,19 |
| K ₂ O | 3,08 | 1,5 | 0,9 | 0,99 |

Inoltre dominano pure i paragneiss e gli ortogneis.

La zona alluvionale formata da questi massi rocciosi è ancora più arida di quella del piano di Magadino, ancora meno ricca in sali solubili di potassio, sodio e calce. Raramente il tenore di calce del terreno supera 1,1 o 2 %.

Quanto alle acque della regione, esse sono in generale povere di elementi minerali, avendo un tenore non superiore a 50 mg. per L. di residuo calcinato ed una durezza variante tra 1 e 3. Diamo qui alcuni tipi di acque da noi esaminate in queste regioni:

| | Fiume Maggia | Sottosuolo del Delta - Ascona | Sorgenti Solduno | Sorgenti, Tegna | Sorgenti Broglia |
|-------------------------|-----------------|-------------------------------------|---------------------|--------------------|---------------------|
| Alcalin. | 0,5 | 0,5 | 0,4 | 0,4 | 0,2 |
| Dur. tot. . | 4,0 | 4,0 | 3,5 | 5,0 | 1,9 |
| „ temp. | 2,5 | 2,5 | 2,0 | 2,0 | 1,0 |
| „ perm. | 1,5 | 1,5 | 1,5 | 3,0 | 0,9 |
| Res. secco | 90 mg | 65 mg | 48 mg | 71 mg | 28 mg |
| „ calc. | 40 mg | 40 mg | 35 mg | 50 mg | 19 mg |
| Mat. org. . | 50 mg | 38 mg | 25 mg | 15 mg | 24,45 mg |
| Ammoniaca | traccie | traccie | 0 | 0 | traccie |
| Cl | „ | „ | 0 | 0 | 0 |
| SO ₄ | 0 | 0 | 0 | tracc. min. | tracc. min. |
| NO ₃ | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |

Oltre alla zona della Valle Maggia, contribuiscono a formare il Delta della Maggia le Centovalli¹⁾ e la Valle Onsernone che di ben poco differiscono dalla fisionomia generale suddescritta. Anche in queste regioni noi abbiamo analizzato numerose acque di cui diamo qui alcuni tipi:

| | Acque Centovalli | | Fiume Melezza a Verscio | Acque Onsernone | Sorgente Russo | Valle Verscio |
|---------------------------|--------------------|----------------------|-------------------------------|--------------------|-------------------|------------------|
| | Sorgente Camedo | Sorgente Intragna | | Sorgente Gresso | | |
| Alcalin. . . . | 0,4 | 0,4 | 0,4 | 0,4 | 0,2 | 0,35 |
| Dur. tot. . . . | 3,0 | 2,5 | 4,8 | 6,2 | 3,7 | 5,2 |
| „ temp. . . . | 2,0 | 2,0 | 2,0 | 2,0 | 1,0 | 1,75 |
| „ perm. . . . | 1,0 | 0,5 | 2,8 | 4,2 | 2,7 | 3,45 |
| Res. secc. . . | 48 mg | 43 mg | 60 mg | 118 mg | 57 mg | 65 mg |
| „ calc. . . . | 30 mg | 25 | 48 | 62 | 37 | 52 |
| Mat. org. . . . | 15 mg | 49 | 30 | 52 | 25 | 23 |
| NH ₃ | 0 | traccie | traccie | presenti | traccie | traccie |
| Cl | 0 | „ | „ | 0 | „ | 0 |
| SO ₄ | 0 | „ | 0 | 0 | 0 | 0 |
| NO ₃ | 0 | 0 | 0 | traccie | traccie | 0 |

¹⁾ In alcuni punti della Valle Melezza verso Rasa, Intragna, Palagnedra, si sono insinuate alcune morene e si notano argille sabbiose.

Come fenomeno importante per la formazione del delta della Maggia non va dimenticato la rapida crescita del fiume che da luogo in caso delle non infrequenti piogge torrenziali di questo bacino alle famose „Buze“, in cui le acque torbide del fiume trascinano forti quantità di materiali grossi e minuti. La violenza dei nubifragi di questa regione è nota, specialmente per qualche esempio celebre, come quello recente del disastro di Someo. Che i fiumi come la Maggia ed i suoi affluenti, trascinino molto materiale roccioso e sabbioso è noto, come pure si sa che la Rovana in Val di Campo toglie sempre terreni alle basi dei declivi di Campo V. M., provocando in alto dei fenomeni di scivolamento e franamento.

Noi abbiamo avuto occasione di esaminare, per conto della Società elettrica locarnese, quale sia in casi di forti piogge la natura dell' intorbidamento delle acque della Maggia, cosa che non è senza interesse per la formazione dei terreni alluvionali. Diamo qui sotto i risultati dell' analisi fisico-chimica eseguita:

| | |
|--------------------------------|------------|
| Sedimento grossolano | 7,6 per L. |
| „ fine elim. | 2,12 |
| in circa 36 ore | |
| „ colloidale | 0,93 |
| „ totale | 10,65 „ |

Dal punto di vista chimico qualitativo questo sedimento risultò costituito prevalentemente da silicati di magnesio, alluminio, calcio, con tracce importanti di ferro. La sostanza colloidale resta in sospensione con aggiunta di ammoniaca e precipita rapidamente con aggiunta di acido cloridrico.

La composizione chimica dell' acqua filtrata è la seguente:

| | |
|---------------------------|--------|
| Alcalinità | 0,85 |
| Durezza totale | 6,3 |
| „ temp. | 4,25 |
| „ perm. | 2,05 |
| Res. secco | 94 mg |
| „ calc. | 63 „ |
| Mat. organ. | 45 „ |
| NH ₃ | tracce |
| Cl | „ |
| SO ₄ | 0 |
| NO ₃ | tracce |

Per quanto concerne poi i terreni del delta della Maggia, si deve certamente considerare come uno svantaggio il fatto della presenza nel limo trascinato dal fiume di forti quantità di sedimento grossolano in rapporto con gli elementi colloidali. Solo da pochi anni del resto sono stati fatti seri tentativi di coltivazione in grande, perchè solo da una ventina di anni sono stati eseguiti i lavori di correzione delle sponde del fiume. Si è visto come sia i terreni che danno il materiale di alluvione, sia le acque siano più povere ancora in elementi solubili, in elementi calcarei che quelli che diedero la formazione del piano di Magadino.

In generale si può ritenere che gli esperimenti per le coltivazioni a prato siano relativamente soddisfacenti, quando si possa provvedere ad una conveniente irrigazione. Ma non vi è da sperare nella possibilità di importanti coltivazioni di cereali, che richiederebbero spese ingenti di concimazione artificiale. Ad ogni modo è piano di Losone ed è piano che va da Maggia ad Avegno sono più attualmente coltivati non solo a frato, ma anche a vigne e piccoli campi di cereali, compreso il mais.

Degna di nota è la proposta fatta, a dir vero durante la guerra, nel 1918 dal Prof. Dr. *Tschirch* dell'Università di Berna in un suo articolo apparso sul Journ. suisse de Pharmacie dal titolo „Können wir Süssholz in der Schweiz kultivieren?“, articolo che termina con le seguenti frasi: „Un terreno veramente ideale per la coltura della Liquirizia è dato dai delta dei fiumi, che si versano nei laghi ticinesi e che solo in parte minima e da poco tempo sono stati utilizzati in agricoltura. L'enorme Delta della Maggia dal lato di Locarno, sarebbe un terreno specialmente favorevole per la coltura della Liquirizia, ma anche le molte zolle di terreno sterile in riva ai numerosi torrenti, che non si prestano ad altre colture. Il Ticino potrebbe, cominciando oggi con la coltura della liquirizia, in 10 anni, produrre tanto prodotto da soddisfare al bisogno mondiale, essendo lo sviluppo delle piante enorme“.

Non abbiamo nulla da aggiungere a tale citazione, che merita certamente di attirare l'attenzione dei ticinesi. Solo si potrebbe obiettare ora che, passata la guerra, il fabbisogno mondiale è abbastanza limitato, per non dover dipendere dalla future colture ticinesi. Ad ogni modo questa coltura potrebbe dare sviluppo all'industria dell'estrazione dei succhi di liquirizia e meriterebbe di essere praticamente studiata.

Quanto alle altre piccole zone che noi abbiamo compreso, esse sono di piccola importanza agricola e si trovano su di una base di terreni schistoso-cristallini descritti dal *Taramelli* nella Parte II del suo volume „I Tre Laghi“ con predominio di rocce laminate feldspatico-anfiboliche. Siamo sempre in zone i cui terreni sono naturalmente aridi, esposti ai danni delle frequenti siccità e se in molti casi sono ben soleggiati e si prestano a colture meridionali, queste sono sempre esposte a sbalzi considerevoli di temperature e di raccolti sono frequentemente aleatori.

Diamo qui sotto alcune analisi di terreni coltivati da noi esaminati nel Delta della Maggia, perchè si possano comparare con quelle del Piano di Magadino o di altre zone.

Si nota che la ricchezza dei terreni in elementi solubili ed assimilabili cresce quanto più ci si allontana dal fiume. In generale poi questi terreni sono ancora più poveri in sostanze solubili di quelli del piano di Magadino.

| Situazione del Terreno | N. 1 Sotto Verscio colt. a vite | N. 2 Riva destra verso Ascona colt. ad orto | N. 3 Riva sinistra vicino al Ponte colt. a cereali |
|--|---------------------------------------|--|---|
| Scheletro % | 8,0 | 14,0 | 27 |
| Terra fina (pass. ad 1 mm) . | 92,0 | 86,0 | 73 |
| Alcalinità in cm ³ n. HCl% . | 6,0 | 19,0 | 3,5 |
| Carbonato di calcio | 0,3 | 0,935 | 0,175 |
| Acido fosforico (P ₂ O ₅) | 0,19 | 0,09 | 0,04 |
| Umidità | 2,0 | 0,5 | 1,5 |
| Perdita p. combustione | 7,55 | 5,38 | 4,30 |
| Materia organica | 5,55 | 4,88 | 2,8 |

Una osservazione che viene spontanea alla lettura di queste analisi è che il tenore di carbonato di calce di questi terreni, o di altri sali calcarei solubili ed assimilabili è veramente eccezionalmente basso anche in confronto al tenore di calce delle rocce, già per sè non elevato. Lo stesso potrebbe dirsi dei sali di potassio e di sodio, tanto importanti per l'agricoltura. Anche nel disgregarsi delle rocce, la calce in essi contenuta resta sempre sotto forma di silicati calcarei od alcalini, poco assimilabili nei terreni e quindi poco utili all'agricoltura.

Tale osservazione si ripeterà per quasi tutte le altre zone ticinesi. Essa risulta in modo particolare dalle composizioni chimiche delle acque, che sono relativamente povere di sali minerali, anche provenendo da rocce relativamente ricche in calcio.

IL PIANO DEL VEDEGGIO ED IL MALCANTONE.

Questa zona non sembra presentare un interesse speciale ai geologi, che non ebbero a studiarne i dettagli. Così il *Taramelli* nella citata monografia, pur fermandosi a descrivere minutamente la regione porfidica situata intorno al lago di Lugano ed avendo descritto assai dettagliatamente un particolare di questa regione con i conglomerati, l'arragonite ed il carbonifero di Manno, non si occupa della larga zona di micascisti che dal Monte Ceneri prende il suo inizio dopo la zona dei gneiss e si estende a gran parte del Distretto di Lugano, con la catena del Tamaro, i monti del Malcantone ed i declivi della Capriasca. Qualche morena è stata da noi trovata quà, o là.

Dal punto di vista petrografico, i micascisti si presentano in varietà innumerevoli, contengono tipi diversi di minerali dalla Biotite, alle lepidolite e nella zona in esame sono frequentemente ferruginose. Si tratta di un terreno a base di silicati diversi, forse ancor più poveri di calce che le rocce sopracenerine o cristalline.

Come particolari interessanti della regione, pur non avendo importanza agricola, si possono citare alcune miniere di pirite di cui furono studiate le condizioni, senza però arrivare a risultati tangibili, oltre ai fenomeni interessanti della regione di Manno.

Altri dati chimici di questa regione ci mancano e pochissime sono le analisi di terreni eseguito. Terreni posti vicino a Bedano, a Montagnola ed a Bioggio si rivelarono poverissimi di sali calcarei o di sali potassici o sodici, di cui si trovarono solo tracce e talvolta anche nulla. Vicino al Lamone ed a Caslano i terreni contenevano fino a 0,6% di calcio.

Per contro numerose sono le analisi di acque da noi eseguite: ne diamo qui alcuni tipi provenienti da diverse regioni di questa zona:

| | Acqua sottosuolo Piano Veduggio | Canale Bonifico del Veduggio | Sorgenti Tamar Rivera | Sorgenti Tamar Cusello | Sorgenti Boschetti | Manno Pinca | Sorgente Agno |
|--|---------------------------------|------------------------------|-----------------------|------------------------|--------------------|-------------|---------------|
| Alcalin. . . . | 1,1 | 0,6 | 0,8 | 0,25 | 1,9 | 0,2 | 1,2 |
| Dur. tot. . . . | 5,8 | 5,4 | 6,5 | 1,9 | 12,8 | 1,5 | 13,0 |
| „ temp. . . . | 5,5 | 3,0 | 4,0 | 1,25 | 9,5 | 1,0 | 6,0 |
| „ perman. . . | 0,3 | 2,4 | 2,5 | 0,65 | 3,3 | 0,5 | 7,0 |
| Res. secco . . | 69 mg | 114 mg | 91 mg | 27 mg | 138 mg | 28 mg | 140 mg |
| „ calc. . . . | 58 „ | 54 „ | 65 „ | 128 „ | 15 „ | 130 „ | 130 „ |
| Mat. org. . . . | 15 „ | 60 „ | 24 „ | 20 „ | 28 „ | 22 „ | 29 „ |
| NH ₃ | 0 | traccie | presenti | 0 | traccie | traccie | min.trac. |
| Cl | 0 | „ | 0 | 0 | presenti | 0 | traccie |
| SO ₄ | 0 | 0 | traccie | 0 | „ | 0 | „ |
| NO ₃ | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| Fe ₂ O ₃ | traccie 0 | 0 | traccie | traccie | 0 | 0 | 0 |

Malcantone.

| | Sorgenti Breno | Sorgenti Vernate | Sorgenti Nerocco Morena Bedigliora | Sorgenti Biogni Morena Beride | Sorgenti Magliaso | Sorgenti Sessa |
|--|----------------|------------------|------------------------------------|-------------------------------|-------------------|----------------|
| Alcalin. | 0,7 | 1,5 | 1,1 | 0,4 | 0,9 | 0,4 |
| Dur. tot. | 5,0 | 11,7 | 16,5 | 6,5 | 6,1 | 4,5 |
| „ temp. | 3,5 | 7,5 | 5,5 | 2,0 | 4,5 | 2,0 |
| „ perm. | 1,5 | 4,2 | 11,5 | 4,5 | 1,6 | 2,5 |
| Res. secco . . . | 70 mg | 130 mg | 190 mg | 73 mg | 120 mg | 51 mg |
| „ calc. | 50 „ | 117 „ | 165 „ | 65 „ | 61 „ | 45 „ |
| Mat. org. | 45 „ | 28 „ | 26 „ | 45 „ | 59 „ | 23 „ |
| NH ₃ | 0 | 0 | 0 | traccie | presenti | 0 |
| Cl | 0 | presenti | traccie | „ | traccie | 0 |
| SO ₄ | presenti | 0 | „ | 0 | „ | 0 |
| NO ₃ | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| Fe ₂ O ₃ | traccie | 0 | traccie | traccie | 0 | traccie |

In questa zona esistono alcune importanti aziende agricole create dopo terminati i lavori di correzione del fiume, ma tutte a base di allevamento del bestiame e di colture erbacee, con qualche campo di gran turco. Nella parte collinosa prospera quà e là la viticoltura.

IL DELTA DEL CASSARATE.

Questa regione che ha il suo inizio sulle falde del Gazzirola nella Val Colla, con zone prevalentemente schistose e micacee, si allarga poi nelle colline della Capriasca da una parte, con i contrafforti di S. Bernardo, del Bigorio, e l'altopiano di Origlio, dall'altra si estende

poi sui versanti svizzeri della Seghebbia, del Pairola, del Boglia. Mentre la riva destra del Cassarate è dunque formata da micaschisti, la riva sinistra è derivata dalle aspre giogaje dei Denti della Vecchia formata da dolomiti. Solo ai piedi di queste montagne calcaree si hanno ancora delle striscie schistose.

Non ci fermeremo molto sulla riva destra, i cui terreni hanno grande analogia con quelli del piano del Vedeggio, ma piuttosto daremo alcuni particolari sulla formazione della riva sinistra, non senza però aver notato che sull' estremo lembo della riva destra, si estende una morena che tiene le due rive.

La zona calcarea ha inizio nella valle di Canedo, poco sopra Sonvico, dove sgorgano abbondanti sorgenti che furono captate dal comune di Calprino, essa si estende ai Denti della Vecchia, al Monte Boglia, al Brè, alternandosi ancora ai piedi delle montagne con zone schistose ed anche con depositi morenici. Essa fu descritta in una monografia „Das Dolomitgebiet der Luganer Alpen“ da *A. v. Bistram*, che descrisse l' alternarsi delle Dolomie con lias, calcareo, morene e micaschisti. Questi banchi di lias calcareo all' analisi chimica risultano composti di quantità di calce, solubile in acidi, varianti tra il 35 ed il 70%, mentre contengono da 1 a 10 per cento di allumina e da 30 a 60% di silice.

Analisi di terreni di queste zone mancano pure quasi completamente. A Savosa i terreni si rivelarono privi di sostanze calcaree, mentre a Moncucco sopra Lugano se ne trovarono tracce ed a Montarina pure vicino a Lugano il terreno ne conteneva fino a 2,6%. Nella zona più influenzata dai detriti del lias o della dolomite, un terreno ne conteneva 0,5%, ed a Viganello due terreni analizzati contenevano rispettivamente 0,5 e 2,0% di calce. Nel piano del Cassarate, vicino alla città, alcuni terreni contenevano da 0,5 a 1% di carbonato di calce, con solo 0,08% di anidride fosforica.

Quanto alle acque, noi possediamo pure numerosi analisi delle acque della regione, da cui scegliamo i tipi principali:

| | Acqua del fiume Cassarate | Sorgenti Scareglia V. Colla | Sorgenti Tesserete | Sorgenti Canobbio | Sorgenti Comano | Sorgenti Rovello Savosa |
|---------------------------|---------------------------|-----------------------------|--------------------|-------------------|-----------------|-------------------------|
| Alcalin. | 1,4 | 0,6 | 0,4 | 0,6 | 1,1 | 1,1 |
| Dur. tot. | 7,5 | 4,3 | 4,0 | 4,0 | 8,9 | 10,2 |
| „ temp. | 7,0 | 3,0 | 3,0 | 3,0 | 5,5 | 5,5 |
| „ perm. | 0,5 | 1,3 | 1,3 | 1,0 | 3,4 | 4,7 |
| Res. secco | 80 mg | 39 mg | 39 mg | 61 mg | 116 mg | 142 mg |
| „ calc. | 75 „ | 43 „ | 33 „ | 40 „ | 89 „ | 102 „ |
| Mat. org. | 25 „ | 13 „ | 16 „ | 18 „ | 27 „ | 29 „ |
| NH ₃ | traccie | 0 | traccie | 0,034 | traccie | traccie |
| Cl | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| SO ₄ | 0 | traccie | traccie | traccie | traccie | traccie |
| NO ₃ | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |

| | Sorgenti Canedo p. Calprino | Sorgenti Cureggia p. Castagnola | Acque Mte Bré | Sorgenti Viganello | Sottosuolo Cassarate Castagnola |
|---------------------------------|-----------------------------------|---------------------------------------|------------------|-----------------------|---------------------------------------|
| Alcalin. cm ³ n. HCl | 2,5 | 3,5 | 5,0 | 3,7 | 4,7 |
| Dur. tot. | 30,4 | 22,8 | 40,5 | 20,0 | 37,6 |
| „ temp. | 12,5 | 17,5 | 25,0 | 18,5 | 23,5 |
| „ perm. | 17,9 | 5,3 | 15,5 | 1,5 | 14,1 |
| Res. secco | 310 mg | 269 mg | 520 mg | 230 mg | 388 mg |
| Res. calc. | 304 „ | 228 „ | 405 „ | 200 „ | 376 „ |
| Mat. org. | 33 „ | 27 „ | 15,5 „ | 28 „ | 105 „ |
| NH ₃ | traccie | 0 | 0 | 0,02 | 0,005 traccie |
| Cl | 0 | traccie | traccie | traccie | inf. traccie |
| SO ₄ | presenti | „ | presenti | 0 | traccie |
| NO ₃ | 0 | „ | traccie | traccie | 0 |

Dal punto di vista agricolo questa regione pur essendo nella sua maggior parte in condizioni analoghe a quella del Vedeggio, presenta alcuni punti interessanti, dove la coltura dà buoni risultati. Abbiamo alcuni vigneti ben coltivati e redditizi a Soragno, a Viganello, a Castagnola, inoltre l'orticoltura, anche per la vicinanza di Lugano è in alcuni villaggi ben sviluppata. Da notare la coltura delle primizie e di legumi a Gandria e Castagnola, favorita dalla posizione riparata dai venti e soleggiata, ma anche dalla natura calcarea dei terreni e delle rocce, su cui questi si sono formati.

IL PIAN SCAIROLO E LE RIVE DEL CERESIO.

Questa zona per quanto assai piccola e ristretta in quanto concerne i terreni coltivati è geologicamente assai svariata. Essa ha il suo inizio a Lugano e per quanto concerne il pian Scairolo è limitata da una parte dal Mte. S. Salvatore con l'Arbostora, dall'altra dalle colline di Montagnola ed Agra, ed è posta tra due rami di Lago dal Paradiso a Figino e Barbengo. Mentre il S. Salvatore è una Dolomia seguita dal porfido dell'Arbostora, le colline opposte sono formate ancora da micascisti che si estendono anche all'altro versante fino ai piedi dei monti, alternati da qualche morena recente, non chè da qualche piccola striscia di conglomerati triasici e rocce varie. Notiamo in questa regione alcuni depositi minerali interessanti, qualche banco di grafite mista a rocce micacee, qualche banco di barite. I porfidi di cui esistono grandi varietà contengono da 50 a 70 % di silice e dosi varie di calcio e di magnesio fino ad un massimo di 5—10%.

Le altre striscie delle rive del Ceresio sono formate su basi porfidiche come da Figino a Morcote e Melide, e quelle dell'opposta riva di Campione fino a Bissone e Maroggia, da zone calcaree, poi da porfido fino ad arrivare ai piedi del Generoso tra Maroggia e Melano, in zona liasica.

La dolomite ricompare poi sul Mte. S. Giorgio, formando le rive di Riva San Vitale e alternata con porfido a Brusino Arsizio, poi nuovamente a Casoro e Barbengo sul Monte di Caslano. In alcuni punti elevati di questa zona presso Arogno ed a Serpiano vi sono schisti calcareo-marnosi talvolta anche bituminosi ed anche piccoli banchi di gesso. Vi sono pure depositi marnosi a Noranco.

Abbiamo dunque qui in una zona piccolissima una grande varietà di terreni, come ce lo indicano in prima linea gli svariati tipi di acque, che in questi terreni scaturiscono:

| | Pian Scairolo Canale | Pozzo a Noranco | Sorgenti Molago- Pambio | Canale irriga- zione | Sorgenti Bar- bengo | Sorgenti Figino | Sorgente Morcote | Sorgente Carabbia |
|-----------------------|-------------------------|--------------------|-------------------------------|----------------------------|---------------------------|--------------------|---------------------|----------------------|
| Alcalin. . . | 2,6 | 0,8 | 5,0 | 4,4 | 2,1 | 0,5 | 0,7 | 5,0 |
| Dur. tot. . | 14,0 | 6,8 | 27,5 | 24,0 | 13,0 | 6,4 | 8,2 | 25,5 |
| „ temp. | 13,0 | 4,0 | 25,0 | 22,0 | 10,5 | 2,5 | 3,5 | 25,0 |
| „ perm. | 1,4 | 2,8 | 2,5 | 2,0 | 2,5 | 3,9 | 4,7 | 0,5 |
| Res. secco | 180 mg | 90 mg | 295 mg | 290 mg | 160 mg | 80 mg | 130 mg | 300 mg |
| „ calc. . | 144 „ | 68 „ | 275 „ | 246 „ | 130 „ | 64 „ | 82 „ | 255 „ |
| Mat. org. . | 48 „ | 20 „ | 23 „ | 56 „ | 15 „ | 12 „ | 33 „ | 20 „ |
| NH ₃ . . . | traccie | traccie | 0 „ | traccie | 0 | 0 | 0,02 | traccie |
| Cl | „ | „ | presenti | „ | presenti | 0 | traccie | presenti |
| SO ₄ . . . | 0 | „ | traccie | 0 | 0 | 0 | „ | 0 |
| NO ₃ . . . | traccie | „ | 0 | traccie | traccie | 0 | „ | traccie |

| | Acqua Lago a Calprino | Sorgenti Melide | Sorgenti Maroggia | Sorgenti Brusino | Sorgenti Arogno |
|---------------------------|-----------------------------|--------------------|----------------------|---------------------|--------------------|
| Alcalin. | 2,0 | 1,4 | 1,7 | 1,45 | 2,5 |
| Dur. tot. | 10,9 | 7,9 | 9,5 | 8,0 | 14,0 |
| „ temp. | 10,0 | 7,0 | 8,5 | 7,25 | 12,5 |
| „ perm. | 0,9 | 0,9 | 1,0 | 0,75 | 1,5 |
| Res. secco | 138 mg | 94 mg | 104 mg | 105 mg | 152 mg |
| „ calc. | 109 „ | 70 „ | 95 „ | 80 „ | 140 „ |
| Mat. org. | 40 „ | 46 „ | 20 „ | 26 „ | 10 „ |
| NH ₃ | 0,018 | 0,029 | 0,02 | 0 | traccie |
| Cl | 4,2 | 0 | 7 | 0 | „ |
| SO ₄ | traccie | 0 | 0 | 0 | „ |
| NO ₃ | 0 | traccie | 0 | 0 | 0 |

Diamo pure alcune analisi di terreni da noi esaminati recentemente nel Pian Scairolo, notando come fino a pochi anni fa questo piano era sparso di frequenti paludi, che sono state ora in gran parte eliminate con i lavori di correzione del Canale.

Situazione del Terreno.

| | Noranco in zona calcarea coltiv. a patate | Cernesio in zona porfirica coltiv. a patate |
|--|---|---|
| Scheletro % | 23 | 33 |
| Terra fine (pass. 1 mm) . | 77 | 67 |
| Alcalinità | 185 | 8 |
| Carb. di Calcio | 9,25 | 0,4 |
| Umidità | 1,9 | 8,6 |
| Perdita di calcin. | 13,48 | 13,54 |
| Mat. organiche | 11,58 | 5,14 |
| Ac. fosf. (P ₂ O ₅) | 1,0 | 0,4 |

Vi sono quindi sensibili differenze di composizione nei terreni.

Sulla riva del lago, a Bissone in zona porfirica, ma confinante colla zona calcarea, un terreno analizzato dalla Stazione federale viticole aveva 2% di calcare.

IL DISTRETTO DI MENDRISIO.

La natura geologica del Distretto di Mendrisio è indicata prevalentemente dall'enorme Masso di Lias inferiore che forma il Monte Generoso e si estende sino al Bisbino. Ai piedi di questo masso si estendono zone di lias superiore e di depositi morenici, che si estendono in qualche punto assai elevato come il Sasso Gordona. Questo masso forma il lato sinistro od orientale di questa zona, mentre il lato destro od occidentale dalle dolomiti del Mte. S. Giorgio digrada verso le colline di Meride, Arzo, Tremona, alternando rocce calcaree compatte con depositi marnosi e cretacei, fino ad arrivare al piano od a zone debolmente rialzate verso Ligornetto, Genestrerio, Stabio e Novazzano, in terreni prevalentemente quaternari, fino al conglomerato dell'altura di Pedrinata.

Sulla composizione chimica di questi terreni, si può dire che mentre il lato orientale o del Generoso è dominato da una pietra calcarea sì, ma dura e compatta e ricca in silice, il lato occidentale è formato da rocce più solubili o da marne calcaree più favorevoli alla formazione di terre vegetali o coltivate, quà e là alternate con terreni impermeabili e ricchi di allumina. Mentre il Lias del Generoso contiene circa 40—50% di silice con 10—20% di calcio, i terreni rocciosi del lato occidentale sono generalmente assai più ricchi di calcio sotto forma di carbonato od altra forma più solubile, andando dalle dolomite fino alle arenarie od alle argille assai più ricche queste in allumina.

In questa zona furono fatte numerose analisi di terreni dall'Istituto Agrario cantonale di Mezzana e si notano varietà grandi di composizione, che però sono sempre in stretta correlazione con la natura geologica delle rocce. Ed è così che noi incontriamo terreni poveri di materie calcaree solubili nei dintorni di Mendrisio dove il Lias affiora, così

alla Torre, come a Casvegno ed al Castellaccio, in alcuni terreni di Morbio superiore e di Castel S. Pietro, di Monte ed a Vacallo, mentre noi incontriamo terreni assai più ricchi in Arzo vicino alla zona marmorea, pur con sbalzi da 5—6% fino a 22 e 28, a Besazio da tracce fino a 24%, a Meride da 8 fino a 50%, a Tremona da 1 a 10%. Si hanno pure valori intermedi e sbalzi meno notevoli a Rancate con 1—2%, così pure a Stabio, Genestrerio e Ligornetto, poi nelle morene di Coldrerio e Castel S. Pietro, da 5 a 21%, a Balerna all' Istituto agrario da 0,8 fino a 10%.

Una corrispondenza non dissimile si ha nell' analisi delle acque di questa regione di cui diamo alcuni tipi:

Regione del Generoso.

| | Acqua fiume Breggia | Sorgenti Mendrisio | Sorgenti Coldrerio | Chiasso Rovagina | Sottosuolo Chiasso | Sottosuolo Jaloppra Coldrerio |
|---------------------------|---------------------|--------------------|--------------------|------------------|--------------------|-------------------------------|
| Alcalinità . . . | 2,8 | 2,2 | 4,2 | 1,6 | 4,2 | 5,2 |
| Dur. tot. . . . | 15,1 | 14,0 | 24,4 | 18,0 | 24,0 | 31,5 |
| „ temp. . . . | 14,0 | 11,0 | 21,0 | 8,0 | 21,0 | 26,0 |
| „ perm. . . . | 1,1 | 3,0 | 1,4 | 10,0 | 3,0 | 5,5 |
| Res. secco . . | 178 mg | 164 mg | 274 mg | 200 mg | 255 mg | 326 mg |
| „ calc. . . . | 151 „ | 140 „ | 244 „ | 180 „ | 249 „ | 315 „ |
| Mat. org. . . . | 25 „ | 16 „ | 37 „ | 20 „ | 62 „ | 30 „ |
| NH ₃ | tracce | 0,018 | tracce | tracce | 0 | tracce |
| Cl | presenti | tracce | „ | „ | presenti | „ |
| SO ₄ | 0 | 0 | „ | 0 | tracce | 0 |
| NO ₃ | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | tracce |

| | Riva S. Vitale Sorgenti | Riva S. Vitale Sottosuolo | Sorgenti Stabio | Sottosuolo Stabio (Solf.) ¹⁾ | Sorgenti Ligornetto | Sorgenti Novazzano | Sottosuolo Petrinete |
|-------------------------|-------------------------|---------------------------|-----------------|---|---------------------|--------------------|----------------------|
| Alcalin. . . | 3,3 | 5,5 | 4,50 | 5,7 | 5,2 | 1,2 | — |
| Dur. tot. . . | 17,5 | 28,0 | 28,8 | 57,8 | 27,5 | 7,0 | 16,0 |
| „ temp. . . | 16,5 | 27,5 | 22,5 | 28,5 | 26,0 | 6,0 | 12,0 |
| „ perm. . . | 1,0 | 0,5 | 6,3 | 29,3 | 1,5 | 1,0 | 4,0 |
| Res. secco . . | 202 mg | 305 mg | 333,0 mg | 592 mg | 325 mg | 90 mg | 198 mg |
| „ calc. . . . | 175 „ | 280 „ | 288 „ | 578 „ | 275 „ | 70 „ | 160 „ |
| Mat. org. . . | 49 „ | 23 „ | 13,0 „ | 55 „ | 12,5 „ | 10 „ | 31 „ |
| NH ₃ | presente | tracce | 0,04 „ | presente | 0 | 0 | tracce |
| Cl | tracce | 0 | 0 | 0,12 (120 mg) | 4 mg | 0 | 13 mg |
| Solfati . . . | presente | tracce | tracce | 0,05 (50 „) | tracce | 0 | tracce |
| NO ₃ | 0 | 0 | „ | 0 | 0 | 0 | 0 |

Malgrado sensibili diversità nella composizione dei terreni di questa regione, noi abbiamo qui la possibilità di un vero e proprio

¹⁾ Acqua minerale solforosa.

sviluppo agricolo, avendo condizioni climatiche relativamente favorevoli, sufficiente umidità nei terreni ed anche in generale terreni ricchi in elementi chimici solubili favorevoli alle colture le più svariate. Noi abbiamo difatti in questa regione, salvo il frazionamento relativo dei terreni, condizioni non molto diverse da quelle dell' Alta Lombardia in regione collinosa, come per es. la Brianza ed il Varesotto.

Laboratorio Cantonale d'Igiene del Cantone Ticino

No. 946, 947—948. Lugano, li 15 giugno 1925

Certificato di Analisi

Oggetto dell'analisi Terre coltivate del Mendrisiotto in collina e piano del Laveggio. Balerna (Orto su morena) Campo Mais. Mendrisio, Riva destra, Laveggio. Prato irrigato Rancate Riva sin.

Risultato dell'analisi

| | Balerna | Mendrisio Riva destra | Rancate (Penate) Riva sinistra |
|---|---------|--------------------------|--------------------------------------|
| Scheletro % | 43,0 | 41,6 | 7,7 |
| Terra fine | 57,0 | 58,4 | 92,3 |
| Alcalinità cm ³ HCl . | 103 | 11,0 | 125 |
| CaCO ₃ % | 5,65 | 0,55 | 6,125 |
| Umidità | 2,2 | 2,8 | 2,9 |
| Perdita calc. | 11,0 | 5,55 | 11,5 |
| Mat. organ. | 8,8 | 2,75 | 8,6 |
| P ₂ O ₅ | 0,07 | 0,7 | 0,41 |

Per queste ragioni ci è parso interessante di esaminare con qualche attenzione le condizioni dei terreni e delle acque del piano di Stabio in relazione al progetto di bonifica, la cui esecuzione è imminente. Dal punto di vista geologico, questa regione si trova esattamente sulla striscia di Diluvium recente, che si estende dai dintorni di Varese verso Mendrisio, con due diramazioni per Capolago e per Balerna, dove si trovano forti depositi argillosi e marne e calcari marnosi, alternantisi con morene calcaree. Le acque della regione si raccolgono in due fiumicelli, il Gaggiolo che scende dalle montagne di Arzo e non fa che attraversare l'ultimo lembo della punta di territorio svizzero estendentesi verso S. Margherita e Bizzarone, ed il Laveggio che, partendo pure dalle colline che formano il confine italo-svizzero, si dirige verso Mendrisio e Capolago. Il piano di Stabio è ricco in acque di sottosuolo che in tempi di piogge prolungate formano vere e proprie paludi, per contro in epoche di magra, lasciano la superficie del suolo relativamente asciutta. In un sopralluogo eseguito in questo piano, abbiamo constatato una varietà di terreni notevole. Nelle prime zone di campagna che si incontrano scendendo da S. Pietro per dirigersi verso Boscherina, si notò una cava di sabbia, vicino alla quale si trovò un terreno coltivo relativamente povero di calce, poi nella trincea attualmente scavata per i lavori della linea ferroviaria Mendrisio—Stabio, forti depositi argillosi e marnosi, quindi proseguendo verso il confine nella direzione di Bizzarone, passando dietro l'abitato di Stabio nei

pressi della futura stazione, terreni irrigui nuovamente ricchi di calcare. Lo strato di humus è però quasi sempre assai sottile e raramente superiore a 10—20 cm. Alla profondità di 1—2 m., secondo il progettista della bonifica Ing. *Enderlin*, si trovano sempre ghiaja, sabbia o argilla. Direttamente sotto l'humus si trova sempre terra argillosa, in parte pura, in parte mista con sabbia o ghiaja. Lo spessore di questa zona è di circa 0,50 ad 1,50. L'acqua sotterranea è ad una profondità di m. 0,40 a m. 1,20.

Diamo qui l'analisi dei terreni di questa regione:

| | N. 1 Terra colt. vicino Cava sab. | N. 2 Terra colt. Farnaco | N. 3 Prato grasso | N. 4 Zerboni 7 ¹⁾ | N. 5 Lische 14 | N. 6 Prati 1 | N. 7 Lische 12 |
|---------------------------------------|--|--------------------------------|-------------------------|------------------------------------|----------------------|--------------------|----------------------|
| Scheletro . . | 37,0 | 24,0 | 7,0 | 5,0 | 6,5 | 4,0 | 8,0 |
| Terra fine . . | 63,0 | 76,0 | 93,0 | 95,0 | 93,5 | 96,0 | 92,0 |
| Alcalin cm ³ . | 17 | 140 | 53 | 285,0 | 296,0 | 302 | 295,0 |
| CaCO ₃ % . . | 0,9 | 7,0 | 2,65 | 14,25 | 14,8 | 15,1 | 14,5 |
| Umidità . . | 2,8 | 4,8 | 7,9 | 1,5 | 1,2 | 2,5 | 0,6 |
| Perdita calc. . | 6,3 | 9,45 | 19,65 | 18,1 | 22,5 | 23,9 | 17,6 |
| Materie org. . | 3,5 | 4,65 | 11,75 | 16,6 | 21,2 | 21,4 | 17,0 |
| P ₂ O ₅ | 0,66 | 0,55 | 0,48 | 0,01 | tracce min. | tracce min. | tracce min. |

Le acque della regione sono pure piuttosto ricche di residui calcari, esse sono per contro, salvo le speciali acque solforose che sgorgano da alcune sorgenti situate intorno al colle che si erge nel mezzo dell'abitato di Stabio, povere di sali minerali. Diamo qui l'analisi delle acque d'irrigazione del piano di Stabio, che presentano differenze notevoli con le acque che sgorgano dai dossi di S. Pietro o del sottosuolo immediato dell'abitato.

| | Acqua a Mendrisio | Laveggio a Stabio | Canale Laveggio | Gaggiolo | Fiumi- cello | Canale irri- gazione vicino Stazione |
|-----------------------|----------------------|----------------------|--------------------|----------|-----------------|--|
| Alcalinità . | 4,4 | 4,8 | 4,8 | 4,2 | 4,0 | 5,0 |
| Dur. tot. . | 22,5 | 24,5 | 24,5 | 24,5 | 23,3 | 26,2 |
| „ temp. | 22,0 | 24,0 | 24,0 | 21,0 | 20,0 | 25,0 |
| „ perm. | 0,5 | 0,5 | 0,5 | 3,5 | 3,3 | 1,2 |
| Res. sec. . | 260 mg | 290 mg | 280 mg | 275 mg | 267 mg | 282 mg |
| „ calc. . | 225 „ | 245 „ | 245 „ | 245 „ | 233 „ | 262 „ |
| Mat. org. . | 40 „ | 50 „ | 35 „ | 30 „ | 50 „ | 40 „ |
| NH ₃ . . . | traccie | traccie | traccie | traccie | traccie | traccie |
| Cl | presenti | presenti | presenti | „ | tracce minime | „ |
| SO ₄ . . . | tracce minime | tracce minime | tracce minime | „ | „ | tracce minime |
| NO ₃ . . . | 0 | 0 | 0 | „ | „ | „ |

¹⁾ Numeri corrispondante a qualche del piano di bonifica.

Le condizioni chimiche dei terreni della bonifica del piano di Stabio pur essendo un pò scariate non sono certamente così sfavorevoli come quelle esaminate per la bonifica del piano di Magadino. Si può ritenere che anche sulle basi argillose potranno con coltivazioni intensive e buone concimazioni ottenersi col tempo dei terreni favorevoli anche alla coltura dei cereali, aumentando lo strato di humus attualmente sottile. Se però i proprietari dovessero da soli eseguire tale opera, invano spererebbero in una impresa redditizia. La sola retribuzione della mano d'opera consumerebbe la maggior parte del reddito e vi sono anche in queste regioni terreni che furono abbandonati o ceduti a prezzo vilissimo dai proprietari, per non pagare imposte e contributi. Un sensibile miglioramento agricolo delle zone paludose, anche dopo i lavori di bonifica, si avrà solo quando le migliori forze della nostra popolazione saranno ritenute in patria invece di emigrare, da qualche industria locale che permetta agli operai, dopo le ore di lavoro alla fabbrica, di dar mano essi stessi ai lavori agricoli, come fanno in alcuni villaggi già attualmente molti impiegati delle ferrovie.

Anche nell'ubertoso Mendrisiotto dunque, se sono possibili notevoli miglioramenti agricoli, non è da sperare in un rivoluzionamento quasi miracoloso delle condizioni economiche, per il solo miglioramento delle condizioni dell'agricoltura. Uno sviluppo agricolo razionale e redditizio non è possibile che associato ad uno sviluppo industriale non dissimile da quello che si è verificato da un ventennio a questa parte nelle limitrofe regioni di oltre confine del Varesotto e del Comasco, anche per poter valorizzare i prodotti agricoli sul posto, quando siano migliorate le possibilità economiche di acquisto delle popolazioni.

Se tali sono le condizioni del Distretto di Mendrisio, che noi anche in base alle considerazioni chimiche suesposte abbiamo classificato per quello che possiede i migliori terreni del Cantone ed è in realtà anche quello in cui l'agricoltura è il meglio sviluppata, è evidente che noi dovremo a fortiori estendere tale necessità di sviluppo industriale associato a sviluppo agricolo a quelle altre regioni o distretti ove le condizioni chimiche del suolo sono ancora più sfavorevoli.

Ad ogni modo possiamo notare che anche per il passato, lo sviluppo agricolo delle varie regioni del nostro Cantone è stato sempre influenzato della natura chimica del suolo. Le valli più povere non sono solo quelle che hanno dato il maggior contributo all'emigrazione e trascurato l'agricoltura, ma sono quelle in cui i terreni sono più rocciosi, più scoscesi, più poveri di sali calcarei e di altri elementi chimica solubili, i piani più negletti non sono solo quelli che i fiumi hanno più devastato, ma sono anche quelli in cui le acque sono meno ricche in elementi solubili. Se l'agricoltura col suo ramo alpino, la pastorizia, ha mantenuto un certo grado di favore nella Leventina, in confronto con le altre regioni montuose del Cantone, è certamente anche perchè in questa regione si trovarono terreni più ricchi di calce, che quelli della

Vallemaggia, delle Valli sottocenerine, Valcolla e Malcantone e persino della Valle di Blenio, che per la sua orientazione favorevole è stata chiamata la Valle del Sole. Le pianure del Mendrisiotto sono più favorevoli ad uno sviluppo agricolo, di quelle non meno soleggiate del Luganese e del Locarnese, perchè i terreni vi sono in generale più ricchi in elementi chimici assimilabili dalle piante.

La concimazione artificiale può, è vero, migliorare anche i terreni più aridi, ma essa è costosa, deve essere studiata per ogni singolo terreno e nella lotta di concorrenza a cui anche l'agricoltura deve assoggettarsi nell'economia moderna non elimina la circostanza affermata dal *Pometta* e ribadita in questo studio chimico, modesto e lungi dal poter essere completo, che l'agricoltura ticinese, non meno dell'industria è, e più ancora è stata, vincolata da una legge ferrea, che ha creato le condizioni economiche del Cantone, infelici, malgrado iniziative e sforzi individuali e collettivi, che in altre condizioni avrebbero potuto creare benessere e prosperità.

Lugano, Laboratorio cantonale d' Igiene.

Über die elektrochemische Oxydation von Jodbenzol, o-Jodtoluol und p-Jodtoluol

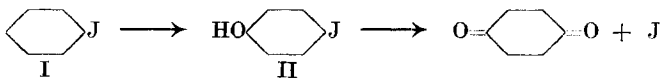
von **Fr. Fichter** und **Paul Lotter**¹⁾.

(3. V. 25.)

1. Jodbenzol in wässriger Schwefelsäure.

Oxydiert man eine Emulsion von Jodbenzol in wässriger Schwefelsäure an Bleidioxidanoden mit 0,02 Amp./cm², so erhält man ohne Diaphragma Hydrochinon und Jod, mit Diaphragma Chinon und Jodsäure; das Chinon wird gleichzeitig teilweise zu Fumarsäure und Kohlendioxyd abgebaut. Die Stromausnutzung ist schlecht, weil Jodbenzol in wässriger Schwefelsäure kaum löslich und wegen seines hohen spezifischen Gewichts nur unvollkommen emulgierbar ist.

Der Verlauf der Reaktion ist so zu deuten, dass aus dem Jodbenzol I durch Eintritt von Hydroxyl p-Jodphenol II entsteht, aus dem zugunsten der Bildung von Chinon das Jod herausgeworfen wird:



Ein anderer Weg, etwa durch Ersatz von Jod durch Hydroxyl, intermediäre Bildung und Weiteroxydation von Phenol, scheint aus-

¹⁾ Experimentelle Einzelheiten siehe *Paul Lotter*, Diss. Basel 1924.

geschlossen, einerseits weil kein Brenzcatechin auftritt, das ein normales Oxydationsprodukt von Phenol ist, andererseits weil die elektrochemische Oxydation viel glatter in der obigen Richtung erfolgt, wenn man vom angenommenen Zwischenprodukt p-Jodphenol ausgeht.

2. Jodbenzol in Eisessig.

Ein ganz anderes Bild bietet die elektrochemische Oxydation einer Lösung von Jodbenzol in Eisessig. 2 gr Jodbenzol, 10 gr Eisessig und 1 gr konz. Schwefelsäure werden mit Platinelektroden ohne Diaphragma unter Rühren mit 0,0125 Amp./cm² anodischer Stromdichte elektrolysiert. Schon nach ganz kurzer Elektrolysendauer entstehen dann beim Einleiten von Chlorwasserstoffgas reichlich hellgelbe Nadeln von Phenyljodidchlorid, das nach *C. Willgerodt*¹⁾ in Jodosobenzol-acetat übergeführt wurde.

0,1199 gr Subst. gaben 0,0879 gr AgJ
 $C_{10}H_{11}O_4J$ Ber. J 39,41% Gef. J 39,55%

Ganz ähnliche Ergebnisse erzielt man bei Elektrolysen in Gemischen von Eisessig und Perchlorsäure. Steigert man bei derartigen Elektrolysen die Versuchsdauer, die Stromdichte oder die Temperatur, so mischt sich dem Jodosobenzol mehr und mehr p-Dijodbenzol vom Smp. 129° bei.

0,1734 gr Subst. gaben 0,2461 gr AgJ
 $C_6H_4J_2$ Ber. J 76,95% Gef. J 76,72%

Seine Bildung ist dem Umstand zu verdanken, dass das durch Zerstörung von Jodosobenzol freiwerdende Jod unter Mithilfe der Anode substituierend auf unangegriffenes Jodbenzol einwirkt; die Reaktion ist etwa der Jodierung mit Hilfe von Persulfat, wie sie *K. Elbs* und *A. Jaroslawzew*²⁾ durchführten, zu vergleichen.

Lässt man die Mineralsäure gänzlich beiseite und arbeitet mit starker Essigsäure als Lösungsmittel, so gelingt es, Jodosobenzol-acetat an der Platinanode mit 0,05 Amp./cm² unter Kühlung zu Jodobenzol zu oxydieren, das sich als weisser Niederschlag allmählich abscheidet. 1 gr Jodosobenzol-acetat, gelöst in 50 cm³ 70-proz. Essigsäure, gab mit 16,4 Amp.-Min. 0,2429 gr Jodobenzol, entsprechend einer Stoffausbeute von 31,8% und einer Stromausbeute von 20,2%. Das Produkt zeigte nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol den Explosionspunkt 236°.

0,1125 gr Subst. gaben 0,1119 gr AgJ
 0,1449 gr Subst. gaben 0,1440 gr AgJ
 0,0334 gr Subst. verbrauchten 11,2 cm³ 0,051-n. $Na_2S_2O_3$
 $C_6H_5JO_2$ Ber. J 53,78 O 13,56%
 Gef. „ 53,77; 53,72 „ 13,68%

Dieselbe elektrochemische Oxydationsmethode eignet sich auch zur direkten Überführung von Jodbenzol in Jodobenzol, eine Aufgabe, die,

¹⁾ B. 25, 3498 (1892).

²⁾ J. pr. [2] 88, 92 (1913).

wenn wir von der Verwendung von Hypohalogeniten¹⁾ und Halogenen²⁾ absehen, *E. Bamberger* und *A. Hill*³⁾ rein chemisch mit Sulfomonopersäure durchgeführt haben; mit dem letztern Oxydationsmittel ist die elektrochemische Oxydation in bezug auf Leistungsfähigkeit am besten vergleichbar.

Eine Lösung von 5 gr Jodbenzol in 100 cm³ 70-proz. Essigsäure wurde an einer Platinanode mit 0,08 Amp./cm² unter äusserer Kühlung oxydiert; die Graphitkathode steckte in einer Tonzelle mit 70-proz. Essigsäure. Nach dem Durchsenden von 240 Amp.-Min. (ber. für Jodbenzol 157,8 Amp.-Min.) wurde unterbrochen, der Anolyt mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt und der Ruhe überlassen. Bis zum andern Tag hatten sich 3,2 gr krystallisiertes Jodosobenzolacetat vom Smp. 156° abgeschieden.

0,1889 gr. Subst. gaben 0,1373 gr AgJ
 C₁₀H₁₁O₄J Ber. J 39,41% Gef. 39,29%

Das Filtrat, das keine Reaktion auf Jodosobenzol mehr gab, wurde im Vakuum eingedampft, wobei noch 2 gr unverändertes Jodbenzol übergingen. Aus dem Rückstand im Destillierkolben krystallisierten 0,3 gr Jodbenzol, das, umkrystallisiert, bei 237° explodierte.

0,0889 gr Subst. gaben 0,0882 gr AgJ
 C₆H₅O₂J Ber. J 53,78% Gef. 53,62%

Die Menge des Jodbenzols kann durch längere Elektrolysendauer bis auf etwa 20% Stoffausbeute gebracht werden; doch geht immer ein gewisser Anteil organischer Substanz durch Abbau verloren, weil die Oxydationskraft der Anode grösser ist als die Überführung von Jodbenzol in Jodbenzol verlangt.

3. *o*-Jodtoluol.

Die Versuche mit Jodbenzol haben ergeben, dass die Oxydationswirkung der Anode je nach Umständen entweder den Benzolkern angreift, durch Einführung von Sauerstoff schwächt und aufsprengt, oder am substituierten Jod die Bildung von Abkömmlingen mit höherer Wertigkeit veranlasst. Beim *o*-Jodtoluol kommt zu diesen Möglichkeiten noch eine dritte, die Oxydation des Methyls zur Aldehyd- und Carboxylgruppe. Leider sind die Verhältnisse aber insofern ungünstig, als durch die geringe Löslichkeit des *o*-Jodtoluols in wässrigen Lösungen der Angriff sehr erschwert wird, während der gänzliche Abbau die gelösten Anteile bedroht.

In wässrig-schwefelsaurer Emulsion wird die Methylseitenkette angegriffen, und in schlechter Ausbeute entstehen *o*-Jodbenzaldehyd, isoliert als Phenylhydrazon vom Smp. 80,5⁰⁴),

¹⁾ *C. Willgerodt*, B. **29**, 1571 (1896).

²⁾ *Ortoleva*, G. **30**, II. 1 (1900).

³⁾ B. **33**, 533 (1900).

⁴⁾ *Th. St. Patterson*, Soc. **69**, 1007 (1896).

0,1102 gr Subst. gaben 0,0802 gr AgJ
 $C_{13}H_{11}N_2J$ Ber. J 39,41% Gef. J 39,34%
 und o-Jodbenzoësäure¹⁾, Smp. 162°.

0,1569 gr Subst. gaben 0,1488 gr AgJ
 $C_7H_5O_2J$ Ber. J 51,18% Gef. J 51,26%

In 70-proz. Essigsäure bildete sich aus o-Jodtoluol etwas o-Jodosobenzoësäure, Zersetzungspunkt 223°.

0,0732 gr Subst. gaben 0,0649 gr AgJ
 0,0440 gr Subst. verbrauchten 6,42 cm³ 0,0452-n. $Na_2S_2O_3$
 $C_7H_5O_3J$ Ber. J 48,08 O 6,06%
 Gef. „ 47,92 „ 6,59%

Die Bildung der rein chemisch so leicht darstellbaren und beständigen o-Jodosobenzoësäure erfolgt elektrochemisch am glattesten, wenn man, statt vom o-Jodtoluol, von o-Jodbenzoësäure in 70-proz. Essigsäure ausgeht; mit 60 Amp.-Min. auf 1 gr o-Jodbenzoësäure werden 0,88 gr o-Jodosobenzoësäure (= 82,7% Stoffausbeute) in flimmernden, farblosen Krystallblättchen vom Zersetzungspunkt 225° erzielt.

0,1229 gr Subst. gaben 0,1096 AgJ
 0,0607 gr Subst. verbrauchten 10,05 cm³ 0,0452-n. $Na_2S_2O_3$
 $C_7H_5O_3J$ Ber. J 48,08 O 6,06%
 Gef. „ 48,20 „ 5,99%

Aber auch bei diesem Versuch, wie bei denen mit o-Jodtoluol, tritt Zerstörung der organischen Substanz ein, erkennbar an der Bildung von Jodsäure aus dem abgespaltenen Jod.

4. p-Jodtoluol.

In wässrig-schwefelsaurer Lösung an Bleidioxydanoden mit Diaphragma entstehen bei 60° aus p-Jodtoluol p-Jodbenzaldehyd und p-Jodbenzoësäure; die letztere unterliegt gleichzeitig dem völligen Abbau unter Bildung von Jodsäure, Fumarsäure und Kohlendioxyd. Der p-Jodbenzaldehyd Smp. 76°²⁾ wurde als Phenylhydrazon, gelbliche Kristallblätter vom Smp. 121° gefasst.

0,1911 gr Subst. gaben 0,1393 gr AgJ
 $C_{13}H_{11}N_2J$ Ber. J 39,41% Gef. J 39,40%

Die p-Jodbenzoësäure bildete farblose Krystallblättchen aus Alkohol, Smp. 266,5°.

0,1214 gr Subst. gaben 0,1147 gr AgJ
 $C_7H_5O_3J$ Ber. J 51,18% Gef. J 51,07%

Auch in essigsaurer Lösung an Platinanoden entstanden als Oxydationsprodukte p-Jodbenzaldehyd und p-Jodbenzoësäure, doch sind die Ausbeuten besser, weil der Abbau etwas zurücktritt. Aus 2 gr p-Jodtoluol in 50 cm³ 70-proz. Essigsäure bildeten sich mit 7.5 Farad/Mol.

¹⁾ W. Wachter, B. 26, 1744 (1893).

²⁾ Th. St. Patterson, Soc. 69, 1005 (1896), Smp. 77—78°.

0,50 gr p-Jodbenzaldehyd-natriumbisulfit (32,4% Stoffausbeute) und 0,25 gr p-Jodbenzoësäure (22,0% Stoffausbeute); daneben wurde ein sauerstoffreicheres Produkt beobachtet, wir konnten es jedoch zunächst nicht sicher charakterisieren.

Wir haben darum fertige p-Jodbenzoësäure in 70-proz. Essigsäure anodisch oxydiert, und nach dem Verdünnen beim Stehenlassen eine weisse Ausscheidung von p-Jodobenzoësäure bekommen. Zur Reinigung wird die Säure in Ammoniak warm gelöst, durch verdünnte Schwefelsäure wieder gefällt und gründlich mit Wasser und mit Alkohol gewaschen; sie war dann völlig weiss und krystallinisch, und explodierte im Schmelzpunktsröhrchen bei 222,5^o 1).

0,0860 gr Subst. gaben 0,0719 gr AgJ
 0,0581 gr Subst verbrauchten 18,40 cm³ 0,04534-n. Na₂S₂O₃
 C₇H₅O₄J Ber. J 45,33 O 11,43%
 Gef. „ 45,19 „ 11,49%

Die Ausbeute ist nur bei kurzer Versuchsdauer gut, bei längeren Elektrolysen wird die p-Jodbenzoësäure zu stark abgebaut.

Schliesslich gelang es auch, aus p-Jodtoluol in essigsaurer Lösung an einer Platindrahtnetzanode mit 0,03 Amp./cm² Stromdichte in einem Sprung p-Jodobenzoësäure zu erhalten, die nach dem Umfällen bei 211^o explodierte.

0,0646 gr Subst. gaben 0,0542 gr AgJ
 0,0628 gr Subst. verbrauchten 19,95 cm³ 0,0452-n. Na₂S₂O₃
 C₇H₅O₄J Ber. J 45,33 O 11,43%
 Gef. „ 45,35 „ 11,49%

E. Bamberger und *A. Hill*²⁾ erhielten mit Sulfomonopersäure aus p-Jodtoluol p-Jodotoluol ohne Angriff des Methyls; der anodische Sauerstoff aber packt beim p-Jodtoluol (und ebenso beim o-Jodtoluol) zuerst die Seitenkette an, oxydiert sie bis zur Carboxylgruppe und wirft sich dann auf das Jod. Der Gesamtoxydationseffekt geht an der Anode also bedeutend weiter, als mit der sonst so wirksamen Sulfomonopersäure; ein neuer Beleg für die so vielfach beobachtete übertragende Wirkung elektrochemischer Oxydation.

Basel, Anstalt für Anorganische Chemie.

¹⁾ *Ortoleva's* Angabe des Explosionspunkts mit 200—202^o (G. 30, II, 11 (1900)) ist zu tief; nach seiner Vorschrift dargestellte und dreimal umgefällte p-Jodobenzoësäure explodierte bei 227^o.

²⁾ B. 33, 535 (1900).

Liste bibliographique
des travaux de chimie faits en Suisse
1924.

Décembre.

301. *Bamberger (Eug.)*. Über einige (teilweise berichtigende) Angaben aus Dissertationen und anderen Literaturstellen. Zürich. Anal.-chem. Lab. des Polytechn. — B. **57**, 2082.
302. *Blumenthal (Moritz)*. Elektrometrische Titrationsstudien. Prom.-Arbeit T. H. Zürich (Prof. Treadwell).
303. *Bom (Th. van der)*. Recherches sur la fluorescence de l'hématoporphyrine. Thèse. Fribourg (Prof. Dhéré).
304. *Brauchli (Ernst)*. Hydrierungen in der Phenylalaninreihe. Diss. Univ. Zürich (Prof. Waser).
305. *Briner (E.), Egger (Th.) et Paillard (H.)*. Recherches sur l'oxydation au moyen de l'ozone. Obtention du camphre. Genève. Lab. de ch. techn. et théor. de l'Univ. — Helv. **7**, 1018.
306. *Briner (E.), Plüss (W.) et Paillard (H.)*. Recherches sur la déshydratation catalytique des systèmes phénols-alcools. Genève. Lab. de ch. techn. et théor. de l'Univ. — Helv. **7**, 1046.
307. *Bürgi (Emil)*. Über Indonal, eine Cannabis indica enthaltende Hypnotikakombination. Bern. Univ. — Dtsch. med. Wochenschr. **50**, 1529.
308. *Casparis (P.)*. Über das Ammoresinol. Basel. — Schw. Ap.-Z. **62**, Sonderbeilage 33.
309. *Chardonnens (Louis)*. Contribution à l'étude de la dinaphtanthracène-diquinone. Thèse. Fribourg (Prof. de Diesbach).
310. *Deringer (Hans)*. Über exakte gasanalytische Methoden. Die Bestimmung der schweren Kohlenwasserstoffe. Prom.-Arbeit T. H. Zürich (Prof. Ott).
311. *Dhéré (Ch.)*. Über Elektrodialyse. Freiburg. Physiol. Inst. der Univ. — Bioch. Z. **153**, 504.
312. *Eder (R.)*. Neue Untersuchungen über das Chrysarobin. Zürich. — Schw. Ap.-Z. **62**, Sonderbeilage 14.
313. *Fellenberg (Th. von)*. Über den Kreislauf des Jodes. Bern. Gesundheitsamt. Schw. Ap.-Z. **62**, Sonderbeilage 1.
314. *Fichter (Fr.) und Reichart (Fritz)*. Beiträge zur Erschwerung der Seide mit Stannichlorid. Basel, Anstalt f. anorg. Ch. — Helv. **7**, 1078.
315. *Fichter (Fr.) und Stocker (Ernst)*. Über die elektrochemische Oxydation von Benzolsulfosäure, Toluol-o-sulfosäure und Benzol-p-disulfosäure, und die dabei auftretenden Persäuren. Basel. Anstalt f. anorg. Ch. — Helv. **7**, 1064.
316. *Fischli (Albert)*. Über das Aufziehen einiger Woll- und Baumwollfarbstoffe. — Diss. Basel (Prof. Ruggli).
317. *Frey (H.)*. Chemie und Mineralogie für Schweizerische Mittelschulen. Küssnacht-Zürich.
318. *Golaz (H.) et Siegfried (K.)*. De l'extraction des substances végétales thérapeutiques. — Schw. Ap.-Z. **62**, Sonderbeilage 16.
319. *Hafner (E. A.) und Kürthy (L.)*. Zur Kenntnis der Aussalzung. Basel. Univ. — Arch. exp. Pathol. **104**, 148.
320. *Isler (Hans)*. Über Phosphin-methylene. Über eine neue Gruppe von farbigen Halogenverbindungen aus Phosphin-methylenen. Prom.-Arbeit T. H. Zürich (Prof. Staudinger).

321. *Jungkunz (Rob.)*. Beiträge zur Untersuchung von cocos- oder palmkernöhlhaltigen Seifen. — Seifensieder-Ztg. **51**, 758.
322. *Karrer (P.)*. Über Reserv cellulose und Cellulose. Zürich. — Z. angew. Ch. **37**, 1003.
323. *Karrer (P.)*, *Diechmann (G. H.)* und *Haebler (William T.)*. Weiteres über Darstellung und Umwandlung der Isonitroso-acetanilide. Zürich. Chem. Lab. der Univ. — Helv. **7**, 1031.
324. *Karrer (P.)* und *Gränacher (Ch.)*. Über Reduktion von Dioxy-dihydro-pyrazin-äther. Zürich. Chem. Lab. der Univ. — Helv. **7**, 1062.
325. *Karrer (P.)* und *Joos (B.)*. Zur Kenntnis des Isolichenins. Zürich. Chem. Inst. der Univ. — Z. physiol. Ch. **141**, 311.
326. *Karrer (P.)* und *Nishida (K.)*. Über Alkalicellulose. Zürich. — Cellulosechemie **5**, 69.
327. *Karrer (P.)*, *Schnider (O.)* und *Spirnoff (A. P.)*. Zur Kenntnis des Chitins und Konfiguration des Glucosamins. Zürich. Chem. Lab. der Univ. — Helv. **7**, 1039.
328. *Karrer (P.)* und *Staub (M.)*. Über Gentiobiose. Zürich. Univ. — Bioch. Z. **152**, 207.
329. *Kehrmann (F.)*. Zur Frage nach der Konstitution der farbigen Derivate des Triphenylmethans. Lausanne. Org. Lab. der Univ. — Helv. **7**, 1057.
330. *Kehrmann (F.)* und *Cherpillod (François)*. Neue Synthesen in der Gruppe der Chinon-imid-farbstoffe. Über Synthesen ausgehend von Oxybenzochinon. Lausanne. Org. Lab. der Univ. — Helv. **7**, 973.
331. *Kehrmann (F.)* und *Falke (Eduard)*. Über einige sich vom Stilbazonium ableitende Farbstoffe der Aposafrafrinreihe. Lausanne. Org. Lab. der Univ. — Helv. **7**, 981.
332. *Kehrmann (F.)* und *Falke (Eduard)*. Über einige Oxonium-perbromide. Lausanne. Org. Lab. der Univ. — Helv. **7**, 992.
333. *Kehrmann (F.)* und *Prunier (Pierre)*. Über 1-Aminophenazin. Lausanne. Org. Lab. der Univ. — Helv. **7**, 984.
334. *Lardy (Guillaume C.)*. Spectres d'absorption ultra-violets de quelques cétènes et de leurs dimères. Zürich. Lab. de ch. phys. de l'Univ. et Lab. de ch. gén. de l'Ecole polytechn. — J. chim. phys. **21**, 353.
335. *Muralt (R. v.)* und *Gnehm (R.)*. Taschenbuch für die Färberei. 2. Aufl. (Berlin) Zürich.
336. *Ofner (Alfred)*. Synthesen in der Chinolinreihe mit Rhodanin. Diss. Univ. Zürich (Prof. Gränacher).
337. *Panizzon-Favre (Giacomo)*. Ricerche sulla sintesi del 2-nitro-1,4-naftochinone. Lausanne. Lab. di Chim. org. dell' Univ. — G. **54**, 826.
338. *Pictet (Amé)*. Les anhydrides des sucres et la synthèse des disaccharides. Genève. Univ. — Revue gén. des Sciences **35**, 668.
339. *Pritzker (J.)*. Zur Berechnung des Zuckergehaltes in Süssweinen. Basel. — Schw. Ap.-Z. **62**, 753.
340. *Rosenthaler (L.)*. Zur Bestimmung des Eisens in Ferrum reductum. Bern. — Schw. Ap.-Z. **62**, 765.
341. *Rothlin (E.)*. Zur Methodik des pharmakologischen Nachweises von Belladonnaalkaloiden. Basel. Chem. Fabrik vorm. Sandoz. — Pflügers Arch. **206**, 614.
342. *Ruggli (Paul)* und *Fischli (Albert)*. Über den Einfluss der Teilchengrösse von Farbstoffen auf den Färbevergang. Basel. Anst. für org. Ch. — Helv. **7**, 1013.
343. *Rupe (H.)* und *Hodel (E.)*. Die katalytische Reduktion des Isobutyrylcyanides und des α -Cyancamphers. Basel. Anstalt für org. Ch. — Helv. **7**, 1023.
344. *Rupe (H.)* und *Kopp (E.)*. Die anomale Rotationsdispersion bei Ketonen. Basel. — A. **440**, 215.
345. *Ruzicka (L.)*. Zur Frage der Umwandlung von Campher in Fenchon. Zürich. — A. **440**, 322.
346. *Ruzicka (L.)*, *Seidel (C. F.)* und *Liebl (Fr.)*. Synthetische Versuche in der Chininreihe. Über die Gewinnung aliphatischer Chinatoxine und monocyclischer Chinaketone und Carbinole. Zürich. Chem. Inst. der Techn. Hochschule. — Helv. **7**, 995.
347. *Schilt (Manfred)*. Contribution à l'étude du dosage de l'arsenic et de la séparation de cet élément d'avec le mercure. Thèse. Genève (Prof. Wenger).

348. *Schmitz (B.)*. Ein Beitrag zur Herstellung des Magnesium-Ammoniumphosphat-Niederschlags für die Bestimmung der Phosphorsäure bezw. der Magnesia. Oerlikon. Landwirtschaftl. Versuchsanstalt. — Z. anal. Ch. **65**, 45.
349. *Senti (Rudolf)*. Elektrochemische Oxydation von Hydrozimsäure. Diss. Basel (Prof. Fichter).
350. *Siegfried (K.)*. Grundlage zur Extraktbereitung. Zofingen. — Schw. Ap.-Z. **62**, Sonderbeilage 22.
351. *Spohr (J.)*. Beiträge zur Kenntnis der organischen Fermente. Lugano. — Schw. Ap.-Z. **62**, 693.
352. *Stettbacher (A.)*. Bestimmung von Quecksilber und Arsen in Beizmitteln bei Anwesenheit schwer oxydierbarer Substanz. Oerlikon. Landwirtschaftl. Versuchsanstalt. — Technik u. Ind. **1924**, 242.
353. *Takanosu (Saiji)*. Über die Änderung der Stickstoff- und Chlorausscheidungen bei Änderung der Beziehungen zwischen Blut und Gewebe. Bern. Physiol. Inst. der Univ. — Bioch. Z. **153**, 242.
354. *Traub (Alfons)*. Über Abkömmlinge des 9-Phenyl-meso-thioanthracen-9,10-dihydrids. Diss. Freiburg (Prof. Bistrzycki).
355. *Tschirch (A.)*. Über Autoxydationen bei Fetten, Harzen Terpenen und Gerbstoffen. Bern. — Schw. Ap.-Z. **62**, Sonderbeilage 6.
356. *Uhlmann (Fr.)*. Über Coramin (Pyridin- β -carbonsäure-diäthylamid). Eine neue campherähnlich wirkende Substanz. Basel. Ges. für chem. Ind. — Ztschr. exp. Medizin **43**, 556.
357. *Wiegner (G.)*, *Crasemann (E.)* und *Kleiber (M.)*. Die Verluste bei der Konservierung des Grases als Dürrfutter, Süssgrünfutter und Elektrofutter. Zürich. Techn. Hochschule. — Landw. Jahrb. der Schweiz **37**, 435.
358. *Zehnder (L.)*. Die Synthese des Stoffes nach den neuesten physikalischen, chemischen und biologischen Ergebnissen (Halle) Basel.

1925.

Janvier.

- Baechler (L.)*. Über den Blutnachweis mit Benzidin. Basel. — Schw. Ap.-Z. **63**, 5.
- Bamberger (Eug.)*. Die Einwirkung von Halogenwasserstoffsäuren (auch Schwefelsäure) auf Arylhydroxylamine. Zürich. Anal.-chem. Lab. des Polytechn. — A. **441**, 297.
- Brunner (Alfred)*. Korrosionsverhältnisse der bis heute bekannten sog. nicht-rostenden Eisen- und Stahllegierungen bei verschiedenen Temperaturen. Winterthur. — Vierteljahrsschr. naturf. Ges. Zürich **69**. Beiblatt **6**, 1.
- Burmann (James)*. Quelques remarques au sujet du glycomètre. Genève. — Schw. Ap.-Z. **63**, 69.
- Christen (Arnold)*. Die elektrochemische Oxydation von Benzolderivaten mit ungesättigter aliphatischer Seitenkette. Diss. Basel (Prof. Fichter).
- Cristiani (H.)* et *Gautier (R.)*. Intoxication chronique d'origine alimentaire par le fluor. Genève. Inst. d'hygiène et de bactériol. — C. r. Soc. biol. **92**, 139.
- Duparc (Louis)* et *Basadonna (M.)*. Manuel théorique et pratique d'analyse volumétrique. 2^e éd. (Paris) Genève.
- Egan (Margaret M.)*. Recherches sur quelques anhydrides des sucres: lactosane, trihexosane, lévulosane. Thèse. Genève (Prof. Pictet).
- Fellenberg (Th. von)*. Über den Kreislauf des Jodes. Bern. Gesundheitsamt. — Schw. med. Wochenschr. **55**, 53.
- Fierz-David (H. E.)*. Die Ranzigkeit der Fette. Zürich. — Z. angew. Ch. **38**, 6.
- Godinho (Antonio Potier)*. Über das Auftreten eines roten Farbstoffes nach Einnahme von reinem Chlorophyll. Bern. Med.-chem. Inst. der Univ. — Bioch. Z. **155**, 90.

12. *Hinden (Fritz)*. Beobachtungen über Zersetzungserscheinungen an Steinkohlen. Zürich. Lab. des Gaswerks. — Monats-Bull. Gas- u. Wasserfachm. **4**, 417.
13. *Hofstetter (Martha)*. Über den Nachweis von Chlorophyllabbauprodukten im Urin. Bern. Med.-chem. und pharmakol. Inst. der Univ. — Bioch. Z. **155**, 80.
14. *Jakob (Johann)*. Beiträge zur chemischen Konstitution der Glimmer. Die schwedischen Manganophylle. Zürich. Mineral-petrogr. Inst. der Techn. Hochschule. — Z. Kryst. **61**, 155.
15. *John (Hanns)*. Über Lichtempfindlichkeit des Trypaflavins. Davos. Inst. für Hochgebirgsphysiol. — Bioch. Z. **155**, 159.
16. *John (Hanns)*. Verfütterung von Nitroanthrachinon. Davos. Inst. für Hochgebirgsphysiol. — Bioch. Z. **155**, 161.
17. *Kitahara (Yoshitaka)*. Über die Ausscheidung von Chlorophyllderivaten aus dem Urin. Bern. Pharmakol. Inst. der Univ. — Bioch. Z. **155**, 97.
18. *Laar (J. J. van)* und *Lorenz (Richard)*. Über das Verhältnis Schmelzpunkt : Kritische Temperatur. Tavel sur Clarens. — Z. anorg. Ch. **142**, 189.
19. *Laszlo (Henri de)*. Absorption des rayons ultraviolets par les dérivés méthylés du naphtalène. Zürich. — C. r. **180**, 203.
20. *Lullin (Amédée)*. Recherches sur les températures d'inflammation du bois et sur les enduits ignifuges. Thèse. Ecole polyt. Zürich (Prof. Bosshard).
21. *Metta (Nicolas)*. Application de l'analyse microchimique des gaz à l'analyse des gaz des roches. Thèse. Genève (Prof. Ph.-A. Guye).
22. *Niggli (P.)* und *Strohl (J.)*. Zur Geschichte der Goldfunde in schweizerischen Flüssen. — Vierteljahrsschr. naturf. Ges. Zürich **69**, 317.
23. *Ragaz (Ivan)*. Recherches sur le cracking et la chloruration de ses produits. Thèse. Genève (Prof. Briner).
24. *Rosenthaler (L.)*. Über ein Pfeilgift aus Borneo. Bern. — Pharm. Zentrallhalle **66**, 20.
25. *Stadler (Otto)*. Untersuchungen über den Cuprenteer. Prom.-Arbeit T. H. Zürich (Prof. Schläpfer).
26. *Stern (Hans)*. Studien über das elektromotorische Verhalten des Aluminiums und seine Verflüchtigung als Halogenid. Ein Beitrag zur Passivität des Aluminiums. Prom.-Arbeit T. H. Zürich (Prof. Treadwell).
27. *Stettbacher (A.)*. Bestimmung von Quecksilber und Arsen in Beizmitteln bei Anwesenheit schwer oxydierbarer Substanz. Oerlikon. Landwirtschaftl. Versuchsanstalt. — Techn. u. Ind. **1924**, 242.
28. *Tsamados (Démétrius)*. Dissociation de quelques acides organiques dissous dans des mélanges d'eau et d'alcool éthylique. Thèse. Lausanne (Prof. Duboux).
29. *Verda (A.)* et *Regazzoni (P.)*. Dosage de l'urée dans le sang. Lugano. Lab. cant. d'hygiène. — Schw. Ap.-Z. **63**, 4.

Février.

30. *Balavoine (P.)*. Le coefficient d'éthers des cognacs. Genève. Lab. cant. — Schw. Ap.-Z. **63**, 93, 103.
31. *Bellenot (Henri)*. Contribution à l'étude de la photochimie des halogènes. Thèse. Neuchâtel (Prof. Berthoud).
32. *Brum (Roman)*. Recherches sur les propriétés physiques de quelques composés organiques. Thèse. Neuchâtel (Prof. Berthoud).
33. *Brunner (Edwin)*. Über ortho-Nitro-aldehyde der Anthrachinonreihe. Diss. Basel (Prof. Ruggli).
34. *Cherpillod (François)*. Sur quelques dérivés de l'oxybenzoquinone. Thèse. Lausanne (Prof. Kehrmann).
35. *Chodat (Fernand)*. Contribution au problème des perméabilités cellulaires. Étude du gonflement de la gélatine sous l'influence de l'urée. Genève. Inst. de botanique de l'Univ. — Bl. Soc. ch. biol. **7**, 113.
36. *Falké (Edouard)*. Sur quelques sels oxonium. Sur quelques matières colorantes oxonium. Thèse. Lausanne (Prof. Kehrmann).

37. *Fichter (Fr.)* und *Meyer (Jacques)*. Die elektrochemische Oxydation der Benzolhomologen. m-Xylol. Basel. Anstalt für anorg. Ch. — Helv. **8**, 74.
38. *Gigon (Alfred)*. Über Aufbau und Abbau der Kohlenhydrate im Organismus. Basel. Med. Univ.-Klinik. — Helv. **8**, 35.
39. *Kehrmann (F.)*. Über gesetzmässige Veränderungen der Farbe, welche organische Substanzen saurer Natur bei der Salzbildung mit Basen erleiden. Lausanne. Org. Lab. der Univ. — Helv. **8**, 31.
40. *Kehrmann (F.)* und *Bener (C.)*. Synthesen der dem Fluotlavin entsprechenden Sauerstoffisologen. Lausanne. Org. Lab. der Univ. — Helv. **8**, 16.
41. *Kehrmann (F.)* und *Bener (C.)*. Über Phenyl- und Halogen-Derivate des Fluotlavin. Lausanne. Org. Lab. der Univ. — Helv. **8**, 20.
42. *Kehrmann (F.)* und *Schedler (Jack Arnold)*. Über Fluorindine und Fluorindiniumsalze. Lausanne. Org. Lab. der Univ. — Helv. **8**, 3.
43. *Kehrmann (F.)* und *Schedler (Jack Arnold)*. Über Derivate des Triphenazin-oxazins und des Triphen-dioxazins. Lausanne. Org. Lab. der Univ. — Helv. **8**, 9.
44. *Kehrmann (F.)* und *Tschui (Jean)*. Über Carbazone. Lausanne. Org. Lab. der Univ. — Helv. **8**, 23.
45. *Kehrmann (F.)* und *Tschui (Jean)*. Über Methyl-diphenyl-carbazin und einige Nitroderivate desselben. Lausanne. Org. Lab. der Univ. — Helv. **8**, 27.
46. *Kehrmann (F.)* und *Wild (Georges)*. Über die Kondensation von Methyl-phenoxazin-o-chinon mit o-Aminophenol und alkylierten o-Diaminen. Lausanne. Org. Lab. der Univ. — Helv. **8**, 13.
47. *Meyer (Jules)*. Über eine Reaktion zwischen Diazo-desoxybenzoin (Phenylbenzoyl-diazomethan) und Schwefelkohlenstoff. Zürich. Chem. Inst. der Techn. Hochschule. — Helv. **8**, 38.
48. *Prunier (Pierre)*. Synthèse de l' α -amino-phénazine. Thèse. Lausanne (Prof. Kehrmann).
49. *Rupe (H.)*, *Rinderknecht (Robert)* und *Vonaesch (Fritz)*. Untersuchungen über den Einfluss der Konstitution auf das Drehungsvermögen optisch aktiver Substanzen. Der Einfluss der dreifachen Bindung. Basel. — A. **442**, 61, 74.
50. *Schoop (U.)*. Über ein neues Metallisierungs-Verfahren. Zürich. — Ch. Z. **49**, 184.
51. *Staudinger (H.)*. Über die Konstitution der Poly-oxymethylene und anderer hochpolymeren Verbindungen. Zürich. Chem. Inst. der Techn. Hochschule. — Helv. **8**, 67.
52. *Staudinger (H.)* und *Kreis (W.)*. Versuche mit einem heiss-kalten Quarzrohr. Zürich. Chem. Inst. der Techn. Hochschule. — Helv. **8**, 71.
53. *Staudinger (H.)* und *Lüthy (M.)*. Über die Konstitution der Poly-oxymethylene. Zürich. Chem. Inst. der Techn. Hochschule. — Helv. **8**, 41.
54. *Staudinger (H.)* und *Lüthy (M.)*. Über Tri- und Tetra-oxymethylen. Zürich. Chem. Inst. der Techn. Hochschule. — Helv. **8**, 65.

Mars.

55. *Baechler (L.)*. Über Hydrargyrum oxycyanatum. Basel. — Schw. Ap.-Z. **63**, 133.
56. *Becherer (Fritz)*. Versuche zur Darstellung optisch aktiver, primärer Alkohole. Basel. Anstalt für org. Ch. — Helv. **8**, 184.
57. *Brand (Heinz)*. Kritische und experimentelle Studien zur Pasteurisierung der Milch. Prom.-Arbeit T. H. Zürich (Prof. v. Gonzenbach).
58. *Dietrich (Wilhelm)*. Über den Einfluss der Versuchsbedingungen auf die Zersetzung von Benzoylperoxyd. Basel. Anstalt für anorg. Ch. — Helv. **8**, 149.
59. *Eder (R.)* und *Hauser (F.)*. Über Frangula-Emodin, Emodinsäure und Derivate derselben. Zürich. Pharmazeut. Inst. der Techn. Hochschule. — Helv. **8**, 126.
60. *Eder (R.)* und *Hauser (F.)*. Über den natürlich vorkommenden Frangula-Emodinmonomethyläther. Zürich. Pharmazeut. Inst. der Techn. Hochschule. — Helv. **8**, 140.
61. *Fichter (Fr.)*. Electrochemical oxidation of aromatic hydrocarbons. Basel. — Trans. Am. Electrochem. Soc. **45**, 107.

62. *Fichter (Fr.)*. The function of peroxides and peracids in the electrochemical oxidation of organic compounds. Basel. Univ. — Trans. Am. Electrochem. Soc. **45**, 131.
63. *Frey (Albert)*. Calciumoxalat-monohydrat und -trihydrat in der Pflanze. Zürich. Institute für Pflanzenphysiol. und für Mineralogie der Techn. Hochschule. Zürich **1925**, und Prom.-Arbeit T. H. Zürich (Prof. Jaccard und Prof. Niggli).
64. *Fricke (K.)*. Beiträge zur Kenntnis der Bestandteile einiger Laubholzblätter. Zürich. Agr.-chem. Lab. der Techn. Hochschule. — Z. physiol. Ch. **143**, 272.
65. *Gigon (Alfred)* und *Brauch (Wilhelm)*. Aufbau und Abbau der Kohlenhydrate im Organismus. Basel. Med. Univ.-Poliklinik. — Helv. **8**, 97.
66. *Gränacher (Ch.)*. Über Anhydride von Aminosäurederivaten. Zürich. Chem. Lab. der Univ. — Helv. **8**, 211.
67. *Hodel (P.)* und *Neuenschwander (N.)*. Gärung und Eisensalze. Basel. Physiol.-chem. Anstalt der Univ. — Bioch. Z. **156**, 118.
68. *Karrer (P.)*, *Miyamichi (E.)*, *Storm (H. C.)* und *Widmer (Rose)*. Zur Kenntnis der Anhydride acylierter Aminosäuren. Zürich. Chem. Lab. der Univ. — Helv. **8**, 205.
69. *Karrer (P.)* und *Widmer (Rose)*. Zur Kenntnis der Aminosäuren. Einwirkung von Diazomethan auf Hippursäure-chlorid. Zürich. Chem. Lab. der Univ. — Helv. **8**, 203.
70. *Karrer (P.)*, *Widmer (Rose)* und *Riso (P.)*. Zur Konstitution und Konfiguration der Chinasäure. Zürich. Chem. Lab. der Univ. — Helv. **8**, 195.
71. *Kehrmann (F.)* und *Hoehn (Ernst)*. Über 4-Acetamino-o-chinon und einige Derivate desselben. Lausanne. Org. Lab. der Univ. — Helv. **8**, 218.
72. *Meyer (Jacques)*. Über einen leistungsfähigen Ersatz der Kobaltgläser. Basel. Anst. für anorg. Ch. — Helv. **8**, 146.
73. *Meyer (Jacques)*. Die elektrochemische Oxydation des *m*-Xylois und des Cymols. Diss. Basel (Prof. Fichter).
74. *Rinderknecht (Robert)*. Die Wirkung der Ablesungsfehler auf die Konstanten der Rotationsdispersion. Basel. Anst. für org. Ch. — Helv. **8**, 179.
75. *Röthlisberger (Albert)*. Synthese des 2'-Chlorflavons und des 2'-Chlorflavonols. Bern. Inst. für org. Ch. — Helv. **8**, 112.
76. *Ruggli (Paul)* und *Brunner (Edwin)*. Über ortho-Nitroaldehyde der Anthrachinonreihe. Basel. Anst. für org. Ch. — Helv. **8**, 155.
77. *Rupe (H.)* und *Rinderknecht (R.)*. Über einige Derivate des Citronellols und ihr optisches Drehungsvermögen. Basel. Anst. für org. Ch. — Helv. **8**, 169.
78. *Schilt (Manfred)*. Contribution à l'étude du dosage de l'arsenic et de la séparation de cet élément d'avec le mercure. Thèse. Genève (Prof. Wenger).
79. *Staudinger (H.)*. Über die Konstitution des Kautschuks und über einen neuen Kautschuk. Zürich. — Z. angew. Ch. **38**, 226.
80. *Stocker (Ernst)*. Über die elektrochemische Oxydation von Benzolsulfosäure, o-Toluol-sulfosäure und Benzol-p-disulfosäure, und die dabei auftretenden Persäuren. Diss. Basel (Prof. Fichter).
81. *Treadwell (W. D.)*. Über die Verwendung der Radioempfangerröhre zu elektrometrischen Titrationen. Zürich. Chem.-anal. Lab. der Techn. Hochschule. — Helv. **8**, 89.
82. *Vonaesch (Fritz)*. Beiträge zur Kenntnis der Einwirkung der 3-fachen Bindung auf das Drehungsvermögen optisch aktiver Substanzen. Diss. Basel (Prof. Rupe).
83. *Waser (Ernst)*. Notizen über katalytische Hydrierung mit Wasserstoff und Platin. Zürich. Chem. Lab. der Univ. — Helv. **8**, 117.
84. *Waser (Ernst)* und *Sander (Kurt)*. Über die alkoholabspaltende Wirkung der Oxalsäure. Zürich. Chem. Lab. der Univ. — Helv. **8**, 106.
85. *Wild (Georges)*. Sur le produit d'oxydation de l'o-aminodiméthylaniline et quelques dérivés de la triphène-dioxazine. Thèse. Lausanne (Prof. Kehrmann).

Conseil de la Chimie Suisse.

Sitzung in Olten, Konferenzsaal des Elektrizitätswerkes
Olten-Aarburg A.-G., den 8. Februar 1923.

Anwesend sind die folgenden Mitglieder:

von der Schweiz. Chemischen Gesellschaft, die Herren *Dutoit* und *Fichter*;
von der Schweiz. Gesellschaft für Chemische Industrie, die Herren *Landolt* und *Böniger*;
vom Schweiz. Verein analytischer Chemiker, Herr *Évéquoz*. Herr *Baragiola* ist entschuldigt abwesend; an seiner Stelle führt Herr *Évéquoz* das Protokoll.

1. Das *Protokoll* der Sitzung vom 9. Mai 1922 wird genehmigt.

2. *Konstituierung des Conseil de la Chimie Suisse*. Mit dem Jahre 1922 ist die dreijährige Amtsperiode der bisherigen Mitglieder abgelaufen. Inzwischen haben die Schweiz. Gesellschaft für Chemische Industrie und der Schweiz. Verein analytischer Chemiker ihre bisherigen Vertreter im Conseil für eine neue Amtsperiode wiedergewählt. Die Schweiz. Chemische Gesellschaft kann die endgültige Bestätigung ihrer Vertreter erst anlässlich der Frühjahrsversammlung vornehmen; bis dahin gelten ihre Vertreter als provisorisch bevollmächtigt. Die endgültige Konstituierung des Conseil wird unter diesen Umständen verschoben.

3. *Gemeinsame Frühjahrstagung der beteiligten Verbände*. Es wird eine solche in Langenthal abzuhaltende Sitzung in Aussicht genommen.

4. *Union Internationale de la Chimie pure et appliquée*. Von den beteiligten schweizerischen Verbänden bzw. vom Conseil werden die folgenden Nennungen für die internationalen Kommissionen aufgestellt:

Herr *Pictet* als Mitglied der Kommissionen für organische Nomenklatur und für biochemische Nomenklatur;

Herr *Fichter* als Mitglied der Kommissionen für anorganische Nomenklatur und für Bibliographie, sowie als Mitglied der Kommission der Delegierten der Chemischen Zeitschriften;

Herr *Landolt* als Mitglied der Kommissionen für technische und industrielle Produkte, für wissenschaftliches und industrielles Eigentum und für industrielle Hygiene;

Herr *Schlöpfer* als Mitglied der Subkommissionen für Brennstoffe und für keramische Stoffe;

Herr *Dutoit* als Mitglied der Kommission für chemische Urstoffe zu Forschungszwecken und des Bureau für physiko-chemische Urstoffe;

Herr *Werder* als Mitglied der Kommission für Konservierungsmittel.

5. „*Tables annuelles de constantes et données numériques*.“ Der Conseil wird beim Eidg. Departement des Innern ersuchen, dieses Werk auch weiterhin zu unterstützen, wie dies in den Jahren 1912 und 1913 schon geschehen ist.

6. *Subventionierung des Conseil durch den Bund*. Der Präsident berichtet über den Stand der bezüglichen Verhandlungen, die noch im Gange sind.

Freiburg, den 30. Mai 1923.

Genehmigt:

Lausanne, den 2. Mai 1924.

Der Protokollführer:
in Vertretung: gez. *Évéquoz*.

Der Präsident:
gez. *Dutoit*.

Sitzung in Olten, Konferenzsaal des Elektrizitätswerkes
Olten-Aarburg A.-G., den 2. Mai 1924.

Anwesend sind:

von der Schweiz. Chemischen Gesellschaft, die Herren *Dutoit* und *Fichter*;
von der Schweiz. Gesellschaft für Chemische Industrie, die Herren *Böniger* und *Bosshard*;
vom Schweiz. Verein analytischer Chemiker, die Herren *Evéquo* und *Baragiola*.

1. Das *Protokoll* der Sitzung vom 8. Februar 1923 wird genehmigt.

2. Der Vorsitzende gedenkt der *Verdienste des verstorbenen bisherigen Vize-Präsidenten des Conseil, Herrn Landolt*.

3. Die Schweizerische Gesellschaft der Chemischen Industrie hat vorläufig Herrn *Prof. Dr. E. Bosshard* in *Zürich* zum *Nachfolger von Herrn Landolt* im Conseil bezeichnet.

4. *Gemeinsame Frühjahrstagung der beteiligten Verbände*. Es wird eine solche, voraussichtlich in Thun abzuhaltende Sitzung in Aussicht genommen.

5. *Innere Organisation des Conseil*. Es wird beraten über die Wünschbarkeit, zu den Sitzungen des Conseil nach Bedarf auch die schweizerischen Mitglieder der internationalen Kommissionen der Union Internationale de la Chimie pure et appliquée und ferner eventuell die Präsidenten der drei im Conseil vertretenen Gesellschaften zuzuziehen. Erst in weiterer Ferne wird wohl an die Schaffung eines ständigen Sekretariates des Conseil gedacht werden können.

6. *Konstituierung des Conseil de la Chimie Suisse*. Für die Amtsperiode bis Ende 1925 werden Herr *Dutoit* als *Präsident* und Herr *Baragiola* als *Sekretär* bezeichnet, wie bis anhin. Von der Bezeichnung eines Vizepräsidenten wird vorläufig abgesehen, bis die Schweiz. Gesellschaft für Chem. Industrie ihre Vertreter im Conseil endgültig bestellt haben wird.

7. *Union Internationale de la Chimie pure et appliquée*. Der Präsident berichtet über die letzte Tagung in Cambridge und über die nächste Tagung in Kopenhagen. Weiterhin findet eine eingehende Aussprache statt über die eventuelle spätere Einberufung einer Sitzung der Union in die Schweiz.

Zürich, den 2. Juni 1924.

Der Protokollführer:
gez. *Baragiola*.

Genehmigt:

Lausanne, den 24. April 1925

Der Präsident:
gez. *Dutoit*.

Sitzung in Olten, Konferenzsaal des Elektrizitätswerkes
Olten-Aarburg A.-G., den 6. Dezember 1924.

Anwesend sind die folgenden Mitglieder:

von der Schweiz. Chemischen Gesellschaft, die Herren *Dutoit* und *Fichter*;
von der Schweiz. Gesellschaft für Chemische Industrie, die Herren *Böniger* und *Bosshard*;
vom Schweiz. Verein analytischer Chemiker, die Herren *Evéquo* und *Baragiola*.

1. Das *Protokoll* der Sitzung vom 2. Mai 1924 wird genehmigt.

2. *Union Internationale de la Chimie pure et appliquée*.

a) Der Präsident berichtet über die *Konferenz in Kopenhagen*.

b) Zu Händen der Union ist ein neues Verzeichnis der schweizerischen Mitglieder des *Comité Consultatif* aufzustellen, wozu die Verbände dem Conseil Vorschläge vorlegen sollen.

c) Der *Beitrag der Schweiz an die Union* ist auf 75 Dollars festgesetzt worden.

d) Für die *Tagung der Union in Bukarest* soll, wenn irgend möglich, eine Vertretung der Schweiz vorgesehen werden. Ein Vertreter soll auch zum *Jubiläum der Stereochemie in Paris* entsandt werden.

e) Gemäss Vorschlag der Schweizerischen Gesellschaft für chemische Industrie werden die folgenden Nennungen von *neuen Mitgliedern internationaler Kommissionen* vorgemerkt:

Herr *Böniger* als Nachfolger von Herrn *Landolt* in der Kommission für wissenschaftliches und industrielles Eigentum; und in der Kommission für chemische Urstoffe,

Herr *Bosshard* als Nachfolger von Herrn *Landolt* in der Kommission für industrielle Hygiene.

3. *Bureau des Conseil*. Nachträglich wird als *Vizepräsident* Herr *Böniger* bestimmt.

4. Zur *Tagung der Société de Chimie Industrielle de France in Grenoble* wird Herr *Détraz* als Vertreter entsandt.

5. Herr *Dutoit* regt an, bei der Industrie um eine Unterstützung der Ausgaben für die *Tables Annuelles* einzukommen, was gutgeheissen wird

6. Herr *Böniger* regt an, dass man sich etwas mehr mit dem *Schutze des wissenschaftlichen Eigentums* befassen möge.

Zürich, den 22. April 1925.

Der Protokollführer:

gez. *Baragiola*.

Genehmigt:

Der Präsident:

Lausanne, den 24. April 1925.

gez. *Dutoit*.

Sitzung in Thun, Schlosshôtel Freienhof, den 24. April 1925.

Anwesend sind die folgenden Mitglieder:

von der Schweiz. Chemischen Gesellschaft, die Herren *Dutoit* und *Fichter*;

von der Schweiz. Gesellschaft für Chemische Industrie, Herr *Böniger*; Herr *Bosshard* ist entschuldigt abwesend;

vom Schweiz. Verein analytischer Chemiker, die Herren *Evéquo* und *Baragiola*.

1. Das *Protokoll* der Sitzung vom 6. Dezember 1924 wird genehmigt.

2. *Union Internationale de la Chimie pure et appliquée*.

a) Zu Handen der Union wird ein neues Verzeichnis der vom *Conseil* vorgeschlagenen schweizerischen Mitglieder des *Comité Consultatif* aufgestellt.

b) Im Hinblick auf die *Tagung der Union in Bukarest* wird über die zu entsendende Vertretung der Schweiz und über die Subventionierung dieser Delegation beraten.

3. *Präsidium des Conseil*. Herr *Dutoit* erklärt seinen Rücktritt als Präsident aus Gesundheitsrücksichten bzw. wegen anderweitiger starker Inanspruchnahme. Dem scheidenden Präsidenten spricht Herr *Böniger* den verbindlichen Dank aller Mitglieder des *Conseil* aus. Für den Fall, dass die Schweizerische Chemische Gesellschaft, wie zu vermuten ist, Herrn *Pictet* zum Nachfolger von Herrn *Dutoit* als ihren Vertreter im *Conseil* bezeichnen wird, soll ihm im Namen sämtlicher Mitglieder des *Conseil* dessen *Präsidium* angetragen werden.

Zürich, den 22. Mai 1925.

Der Protokollführer:

gez. *Baragiola*.

Genehmigt:

Der Präsident:

Lausanne, den 25. Mai 1925.

gez. *Dutoit*.

Jahresbericht der Schweiz. Chemischen Gesellschaft.

Die Schweiz. Chemische Gesellschaft hat im Jahre 1924 eine erfreuliche Entwicklung genommen, die sich rein äusserlich schon durch eine wesentliche Erhöhung der ordentlichen Mitglieder zeigt.

Am 31. Dez. 1923 hatte die Gesellschaft 600 ordentliche Mitglieder; dazu kamen im Jahre 1924 150 Neueintritte und zwei Übertritte von ausserordentlichen zu ordentlichen Mitgliedern; ausgetreten sind in derselben Zeit 31 ordentliche Mitglieder, so dass am 31. Dezember 1924 die Gesellschaft 721 ordentliche Mitglieder, d. h. 121 mehr als zur selben Zeit des verflossenen Jahres, zählte. Die ausserordentlichen Mitglieder sind mit 83 gegenüber 81 im Vorjahre fast gleich geblieben.

Die von der Gesellschaft herausgegebene wissenschaftliche Zeitschrift, die *Helvetica Chimica Acta*, hat sich im verflossenen Jahre weiter konsolidiert.

Der Band 1924 umfasst 1128 Druckseiten, und besitzt damit ungefähr denselben Umfang wie der des Vorjahres. Bei der Bestreitung der sehr erheblichen Auslagen, welche die Zeitschrift uns bringt, hatten wir uns auch im vergangenen Jahre wieder verschiedener finanzieller Unterstützungen zu erfreuen, so besonders der durch die Eidgenossenschaft gewährten Subvention, einer grösseren Zuwendung der Gesellschaft für chemische Industrie in Basel und der Schweiz. Gesellschaft für Chemische Industrie in Zofingen. Die Schweiz. Chemische Gesellschaft spricht allen diesen Gebern den herzlichsten Dank aus; sie glaubt, dass die ihr gewährten Unterstützungen so verwendet wurden, dass sie zum Gedeihen und zur weiteren Entwicklung der chemischen Forschung beitragen.

Durch Aufnahme eines Inseratenteils in die *Helvetica Chimica Acta* ist es möglich geworden, der Zeitschrift in finanzieller Beziehung eine etwas weitere Bewegungsfreiheit zu verschaffen.

Im Laufe des Jahres hat die Gesellschaft zwei wissenschaftliche Sitzungen abgehalten, die eine im Februar in Yverdon, die andere anlässlich der Versammlung der Schweiz. Naturforschenden Gesellschaft im Herbst in Luzern.

Durch Tod ist ihr ein ordentliches Mitglied, Herr Dr. *Landolt*, Zofingen, Präsident der Schweiz. Gesellschaft für Chemische Industrie, entrissen worden, der auch der Schweiz. Chemischen Gesellschaft stets ein warmes Interesse zuwandte.

Der Vorstand der Schweiz. Chemischen Gesellschaft für die Jahre 1924 und 1925 ist wie folgt konstituiert: Präsident Prof. *P. Karrer*-Zürich, Vice-Präsident Prof. *H. Rivier*-Neuchatel, Schatzmeister Dr. *G. Engi*-Basel, weitere Mitglieder Prof. *F. Fichter*-Basel und Dr. *Détraz*-Chippis.

Die Gesellschaft dankt allen denen, welche sie im verflossenen Jahre durch ihr Interesse, durch ihre Mitarbeit oder durch ihre Unterstützung förderten, besonders aber dem Redaktor der *Helvetica Chimica Acta*, Herrn Prof. *Fr. Fichter* in Basel und dem Schatzmeister Herrn Dr. *G. Engi* in Basel, deren aufopfernder Arbeit die erfreuliche Entwicklung der Gesellschaft hauptsächlich zu danken ist.

Für den Vorstand:

P. Karrer.

Zürich, 28. April 1925.

Bericht zur Jahresrechnung per 31. Dezember 1924.

Aktiven.

Das Gesamtvermögen der Gesellschaft per 31. Dezember 1924 beträgt Fr. 41 083.05 und stellt sich aus folgenden Beständen zusammen:

| | |
|---|----------------------|
| Wertschriften lt. Inventar per 31. Dezember 1924 | Fr. 9 267.50 |
| Marchzinsen auf Wertschriften per 31. Dezember 1924 | „ 118.90 |
| Bar in der Kasse | „ 5 837.25 |
| Guthaben auf Postcheckkonto per 31. Dezember 1924 | „ 6 658.50 |
| Guthaben bei der Basler Handelsbank per 31. Dezember 1924 | „ 17 722.40 |
| Ausstehende Rechnungen für Inserate H. C. A. | „ 978.50 |
| Ausstehende Beiträge per 31. Dezember 1924 | „ 500.— |
| | <u>Fr. 41 083.05</u> |

Der Wertschriften-Bestand ist zum Börsenkurse per 31. Dezember 1924 bewertet und erforderte eine Abschreibung von Fr. 225.— welche zu Lasten des Allgemeinen Fonds verbucht wurden.

Da in den Aktiven die bis 31. Dezember 1924 eingegangenen Beiträge für das Jahr 1925 enthalten sind, so ist auf dem Gesamtbetrag der Aktiven von Fr. 41 083.05 der unter den Passiven eingesetzte Betrag von „ 6 692.— in Abzug zu bringen, so dass das wirkliche Vermögen per 31. Dezember 1924 Fr. 34 391.05 beträgt.

| | |
|--|---------------------|
| Das Vermögen betrug am 31. Dezember 1923 | Fr. 27 736.33 |
| „ „ „ „ 31. Dezember 1924 | „ 34 391.05 |
| Das Vermögen hat zugenommen um | <u>Fr. 6 654.72</u> |

Passiven.

Die Passiven der Gesellschaft, welche sich aus den bestehenden 4 Fonds, sowie den per 31. Dezember 1924 eingegangenen Beiträgen für das Jahr 1925 zusammensetzen, weisen per Ende des Jahres folgende Bestände auf:

| | |
|---|----------------------|
| Zeitschrift-Fonds | Fr. 18 437.65 |
| Allgemeiner Fonds (Stamm-Fonds) | „ 8 246.10 |
| Spezial-Fonds | „ 5 734.15 |
| Werner-Fonds | „ 1 973.15 |
| Beiträge für das Jahr 1925 | „ 6 692.— |
| | <u>Fr. 41 083.05</u> |

Zeitschrift-Fonds.

Das Geschäftsjahr 1924 hat mit einem Saldo von Fr. 12 588.75
begonnen.

An Einnahmen sind zu verzeichnen:

| | | |
|--|-------------|----------------------|
| Storno Beiträge per 1924 | Fr. 4 844.— | |
| Beiträge und Abonnements | „ 24 584.55 | |
| Eidg. Techn. Hochschule Zürich für Drucklegung betr. Insektenpulver | „ 1 000.— | |
| Diverse Zuwendungen lt. Aufstellung | „ 5 520.— | |
| Konto-Korrent-Zinsen der Basler Handelsbank per 1924 | „ 722.40 | |
| Inserate in der H. C. A. (Heft 5 u. 6) | „ 606.25 | |
| Ausstehende Rechnungen für Inserate in der H. C. A. per 31. Dezember 1924 (Heft 5 u. 6) | „ 978.50 | |
| Anteil an ausstehende Beiträge per 31. Dez. 1924 | „ 452.— | „ 38 707.70 |
| | | <u>Fr. 51 296.45</u> |

| | | |
|--|---------------|-------------|
| Die Ausgaben erforderten | Fr. 25 618.80 | |
| Storno ausstehende Beiträge per 1923 | „ 548.— | |
| Per 31. Dezember 1924 eingegangene Beiträge für das Jahr 1925 | „ 6 692.— | „ 32 858.80 |

sodass per 31. Dezember 1924 ein Saldo von Fr. 18 437.65
verbleibt.

Im Berichtsjahre sind folgende Zuwendungen eingegangen:

| | |
|--|--------------------|
| Bundessubvention durch Schweiz. Naturforschende Ges. Aarau | Fr. 2 500.— |
| Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel | „ 2 500.— |
| Schweiz. Gesellschaft für Chemische Industrie in Zofingen | „ 500.— |
| Dr. Hürlimann-Huber, Zürich | „ 20.— |
| | <u>Fr. 5 520.—</u> |

Den verehrten Gönnern und Förderern der Zeitschrift sei auch an dieser Stelle
der verbindlichste Dank ausgesprochen.

Das Jahr 1924 steht im Zeichen der Konsolidierung der Zeitschrift. Der Saldo
hat um Fr. **5 848.90** zugenommen. — Ziehen wir die Zuwendungen von Fr. 5 520.— an
der Zunahme ab, so kann gesagt werden, dass die Zeitschrift im Jahre 1924 sich das
erste Mal seit ihrem Bestehen aus eigenen Mitteln erhalten hat. — In erster Linie hat
zu diesem Ergebnisse beigetragen die Aufnahme von Inseraten, welche für 1924
(2 Hefte) schon Fr. 1 500.— ergeben haben; sodann eine wesentliche Zunahme von
neuen Mitgliedern. — Auch die Abrechnung des Verlages Georg & Cie. weist ca. Fr. 600.—
netto mehr auf als letztes Jahr.

Trotz der Aufnahme von Inseraten haben die Druckkosten der Zeitschrift ca.
Fr. 1 600.— weniger erfordert, als in 1923, was zu dem günstigen Ergebnis wesentlich
beigetragen hat.

Allgemeiner Fonds.

| | |
|---|----------------------|
| Am 1. Januar 1924 stellten sich die Mittel dieses Fonds auf | Fr. 7 762.03 |
| Die Einnahmen betragen | „ 2 660.42 |
| | <u>Fr. 10 422.45</u> |

| | |
|--|-------------------|
| Die Ausgaben beliefen sich auf | Fr. 1 951.35 |
| Kursverlust auf Wertschriftenbestand | „ 225.— |
| | <u>„ 2 176.35</u> |

Saldo per 31. Dezember 1924 Fr. 8 246.10

Wie schon erwähnt, musste auf dem Wertschriftenbestand eine Abschreibung von Fr. 225.— vorgenommen werden, welche zu Lasten dieses Fonds verbucht wurde.

Die übrigen Auslagen für Drucksachen und Porti, sowie das Honorar für die Geschäftsstelle geben zu keinen Bemerkungen Anlass.

Dieser Fond hat um Fr. 484.07 zugenommen.

Spezial-Fonds.

Per 1. Januar 1924 ergab sich ein Saldo von Fr. 5 506.35
Die Einnahmen per 1924 aus Anteil an Beiträgen betragen . . . „ 227.80
so dass per 31. Dezember 1924 ein Saldo von Fr. 5 734.15
zur Verfügung steht.

Zunahme: Fr. 227.80.

Werner-Fonds.

Der Saldo per 1. Januar 1924 betrug Fr. 1 879.20
und erhöhte sich um die Zinsen von 5% p. a. von „ 93.95
auf Fr. 1 973.15

Zunahme: Fr. 93.95.

20. April 1925.

Der Schatzmeister:
(sign.) Dr. G. Engi.

Bei der Redaktion eingelaufene Bücher:

Livres reçus par la Rédaction:

L. Duparc et *M. Basadonna*, Manuel théorique et pratique d'analyse volumétrique, IIème éd., par *L. Duparc* et *P. Wenger*, Payot, Paris 1925.

Chemical Reviews, Vol. I, Number 4, January 1925, published quarterly for the American Chemical Society by The Williams & Wilkins Company Baltimore, U. S. A.

Tables annuelles de constantes et données numériques de chimie, de physique et de technologie, publiées sous le patronage de l'Union de Chimie pure et appliquée, par le Comité international. Secrétaire général: *Ch. Marie*, Dr. ès Sciences. Volume V, Années 1917–1918–1919–1920–1921–1922. Première partie. Gauthier-Villars & Cie. (Paris); The Cambridge University Press (Cambridge); University of Chicago Press (Chicago), 1925.

Chemistry to the time of Dalton, by *E. J. Holmyard*. London, Oxford University Press, Humphrey Milford, 1925.

Die Entwicklung der physiko-chemischen Prozesse in wissenschaftlicher und philosophischer Betrachtung, von *Ch. Eug. Guye*, übersetzt von *Friedrich Bürki*. Paul Haupt, Bern 1925.

Praktikum der Färberei und Farbstoffanalyse für Studierende, von Dr. *Paul Ruggli*, Prof. a. d. Univ. Basel. München, Verlag von J. F. Bergmann, 1925.

Chemical Reviews, Vol. II, number 1, April 1925, owned and controlled by the American chemical Society, Editor-in-chief *William Albert Noyes*, published by The Williams and Wilkins Company, Baltimore, U. S. A.

Errata.

Helv. 8, 291, Zeile 5 v. u., lies „Schmelzpunkt des Hydrats des Oxy-xylhydrochinons aus unserem Präparate“.

Helv. 8, 298, Zeile 1 v. o., lies „Sulfomonopersäure“.

Über somatoide Bildungsformen

von V. Kohlschütter und Carla Egg.

(15. VI. 25.)

I.

1. Mit den folgenden Untersuchungen¹⁾ wurde beabsichtigt, in das Wesen einer Gruppe natürlich geformter Objekte einzudringen, die zwar vielfach beachtet und auch schon öfters umständlich beschrieben, deren Entstehungsweisen und Formbeziehungen jedoch noch nicht in genügend bestimmte physikalisch-chemische Zusammenhänge gebracht wurden.

Bei der mikroskopischen Untersuchung der Natur entnommener oder präparativer Produkte stösst man häufig auf eigentümliche Gebilde aus einfacher anorganischer Substanz, die durch ihre individuelle Begrenzung, zierliche Unterteilung und symmetrische Gestaltung auffallen. Die unter Umständen sehr kleinen Körper sind keine einheitlichen, etwa nur durch zufällig ungleichartige Stoffzufuhr verzerrten Krystalle; sie können meist auch nicht einfach den bekannten Typen gröberer Aggregationsformen von solchen untergeordnet werden, und ebensowenig sind sie — wie Dendrite oder Skelette — das unvollständig entwickelte Ergebnis einer übereilten Krystallisation, obwohl nach beiden Seiten Übergänge bestehen. Auch von den strahlig gebauten oder rhythmisch geschichteten Konkrementen, die man als mineralogische Ablagerungen oder pathologische Aussonderungen kennt, unterscheiden sie sich nicht lediglich durch geringere Grösse. Dagegen gehören wohl viele als „Sphärolithe“, „Globulite“, „Margarite“, „Lungulite“ usw. bezeichnete Bildungen, die in Krystallisationen von jeder Entstehungsart angetroffen werden können, in dieses Gebiet.

Unter günstigen Umständen kann man sie in verschiedenen Ausbildungsstufen erfassen und feststellen, dass sie ein Wachstum besitzen, welches manchmal auf dem Zusammenschluss bereits selbständiger Einheiten beruht, aber anscheinend ebenso oft durch Angliederung molekular zerteilter Materie, wie bei der eigentlichen Krystallbildung, zustande kommt. Dieses Wachsen führt jedoch nicht immer nur kleinere Körper zu sich selbst ähnlichen grösseren, sondern es ist mit ihm vielfach noch eine Fortführung der Gliederung verbunden.

Die fraglichen Körper sind keine Zufallsbildungen, wie schon aus der meist sehr gleichartigen Beschaffenheit fast aller Individuen

¹⁾ Eine Reihe der Versuche wurde bereits im S.-S. 1914 ausgeführt, aber erst nach dem Kriege wieder aufgenommen. Erste Resultate sind in der Diss. von *M. Bobtelsky* (Bern 1922) niedergelegt.

hervorgeht, die in einem gegebenen Falle auftreten, und auch daraus gefolgert werden kann, dass man sie in gewissen Materialien — selbst wenn diese verschiedene Herkunft haben — regelmässig antrifft, und sie sich absichtlich erzeugen und in sehr spezieller Ausgestaltung reproduzieren lassen. Dabei ist aber bemerkenswert, dass die einzelnen Formtypen nicht in erster Linie von der chemischen oder krystallographischen Natur bestimmt werden, sondern bei verschiedenen Stoffen recht ähnlich sein können.

2. Darf also nach allem gesagt werden, dass man es mit Zustandsformen zu tun hat, die sich unabhängig von der Stoffart in Gestalt morphologischer Individuen mit bestimmter Struktur und Umgrenzung sowie selbständigem Wachstum präsentieren, so weisen ebenso alle Umstände darauf hin, dass die Körper ihre Form nur unter der Wirkung der bei ihrer Bildung herrschenden Bedingungen annehmen. Sie sind daher als Bildungsformen anzusprechen, und sollen, da ein abgrenzender Name zweckmässig erscheint, als „somatoide Bildungsformen“ bezeichnet werden, um, im Gegensatz zu sonstigen Bildungsformen, die im wesentlichen nur einen charakteristischen Verteilungszustand grösserer Stoffmassen darstellen, die individuelle, abgeschlossene Körperlichkeit der Gebilde zu betonen.

Umfassender hat sich wohl als erster *H. Vogelsang*¹⁾ mit dieser Körperklasse beschäftigt. Er nannte sie „Krystalliten“ oder „Krystalloide“ und sah sie als „Krystallembryonen“, d. h. Vorstufen der eigentlichen Krystallbildung an, — eine Auffassung, die nach der Entwicklung unserer Kenntnis vom Wesen der Krystalle und von der Natur des Krystallisationsvorgangs heute ausser Diskussion bleiben kann. Auch seine Benennungen sind nicht beizubehalten, da diese jetzt in anderer Bedeutung gebraucht werden.

Seine Definition aber, „*dass alle diejenigen leblosen Gebilde*“ so zu nennen seien, „*denen eine regelmässige Gliederung oder Gruppierung eigen ist, ohne dass sie im ganzen oder in ihren einzelnen Teilen die allgemeinen Eigenschaften krystallisierter Körper, insbesondere eine regelmässige polyedrische Umgrenzung zeigen*“, ist mit gewissen Einschränkungen auch jetzt noch annehmbar.

Die sonstige Literatur über den Gegenstand ist ausserordentlich ausgedehnt und durch ihre Verteilung auf verschiedene Disziplinen schwer zu übersehen. Ausser zahlreichen, aber meist nur kurzen und verstreuten Angaben sind wir nur verhältnismässig wenigen grösseren Arbeiten begegnet, von denen an dieser Stelle schon derjenigen von *O. Lehmann* und *H. Vater* gedacht werden soll. Die übrigen werden an gegebener Stelle zitiert, ohne dass wir jedoch in der Lage sind, sie in allen Einzelheiten zu berücksichtigen.

3. Der vorgeschlagenen zusammenfassenden Benennung entspricht noch nicht die Möglichkeit, alle einzubeziehenden Objekte einheitlich zu betrachten, da die Beurteilung der einzelnen Formen ohne nähere Untersuchung einer jeden grosse Vorsicht erfordert. Als gemeinsamer Gesichtspunkt ergibt sich nur, dass sie aus Störungen des normalen Krystallisationsvorgangs hervorgehen, da Umwandlungen zwar

¹⁾ *H. Vogelsang*, Die Krystalliten. Herausgeg. von *F. Zirkel*, Bonn 1875.

in der Richtung der Bildung regelmässiger Krystalle erfolgen können, nicht aber umgekehrt.

Des weiteren scheint die Erfahrung zu lehren, dass sie wohl nie bei der Verdichtung stofflich einheitlicher Substanzen zur Entwicklung kommen, jedenfalls wird ihre Entstehung in zusammengesetzten und unreinen Systemen viel häufiger beobachtet. Allerdings können die Mengen des massgebenden Fremdstoffes sehr gering sein, und auch instabile Phasen des gleichen Stoffes die Rolle des ersteren übernehmen. Unter solchen Voraussetzungen aber lässt sich ihr Auftreten bei der Ausscheidung sowohl aus Dämpfen als auch aus Lösungen und Schmelzen feststellen. Lösungen mit „Lösungs-genossen“ scheinen das vorteilhafteste und zugänglichste Gebiet für ihre Erforschung zu sein, weswegen wir uns auch hier auf diesen Fall beschränken.

Verschiedenartige Fremdstoffe können die gleichen Formen veranlassen; unverkennbar ist aber, dass Differenzen in der Wirkung eher von ihnen ausgehen als von der krystallisierenden Substanz.

Die Effekte selbst lassen sich, wenn auch nicht stetig, so doch in deutlicher Abstufung hinunter bis zur einfachen Habitusänderung und Zwillingsbildung, hinauf bis zur völligen Zersplitterung der Krystallisation in kolloide Produkte verfolgen. Daneben machen sich Verzögerungen und Beschleunigungen des Übergangs zu den stabilen Krystallformen bemerkbar, und sind besonders im Auge zu behalten, nachdem sich — ich verweise auf die Arbeiten Cohen's — die Polymorphie als eine recht verbreitete Erscheinung erwiesen hat.

4. Bei dieser Sachlage hat die Untersuchung damit zu beginnen, die Bildung somatoider Formen unter übersichtliche Bedingungen zu bringen und experimentell in die Hand zu bekommen. Als Methode ergibt sich dann, dass man, ausgehend von Verhältnissen, die eine reine Krystallisation verbürgen, systematisch Störungsfaktoren einführt und zunächst aus den Beziehungen zwischen Abscheidungsprodukt und -bedingungen ein Bild von den massgebenden Umständen sowie dem Charakter und der Wirkungsweise der Störung zu gewinnen und damit den Bildungsvorgang und die entstehenden Formen selbst zu verstehen sucht. Die so indirekt gewinnbaren Vorstellungen lassen sich in manchen Fällen dadurch prüfen und ergänzen, dass man die den Gestaltungsprozess begleitenden chemischen und physikalischen Änderungen im System verfolgt und die Entwicklung der Produkte fortlaufend mikroskopisch beobachtet.

Unsere Bearbeitungsweise unterscheidet sich daher von der früher meist angewendeten dadurch, dass wir nicht in erster Linie die fertigen Objekte untersuchen und beschreiben wollen, sondern genauer feststellen, unter welchen Umständen, durch welche Ursachen und nach welchem Mechanismus sich bestimmte Typen bilden, um damit wenigstens eine qualitative Grundlage zu finden, ihre Entstehung

und Formbesonderheiten an besser bekannte Tatsachen und allgemeine Vorstellungen anzuschliessen¹⁾.

5. Ehe wir auf derartige Versuche eingehen, soll kurz darauf hingewiesen werden, aus welchen Gründen die hier ins Auge gefassten Gebilde ein weiter reichendes Interesse zu verdienen scheinen.

Schon immer haben somatoide Formen durch ihre äusserliche Ähnlichkeit mit organischen Bildungen die Phantasie beschäftigt, und die eingehende Behandlung, die ihnen mehrfach von biologischer Seite gewidmet wurde, war wohl zweifellos darin begründet, dass man glaubte, sie als Modelle oder selbst Grundlage von solchen ansehen zu können.

Wir betonen, dass wir nicht von vornherein beabsichtigten, dergleichen Ähnlichkeiten nachzugehen, wenn dieser Hintergrund auch wohl im Auge behalten werden durfte und mit der Zeit stärker hervortrat, da letzten Endes wahrscheinlich dieselben Kräfte, die bei der Gestaltung der somatoiden Formen in Funktion treten, auch die Formung der Organismen besorgen und in einfachen Fällen sogar wirklich vergleichbare Verhältnisse vorliegen, so dass Erfahrungen bei jenen der Beurteilung dieser zugute kommen mögen.

Unsere erste Beschäftigung mit dem Gegenstand wurde veranlasst durch die Frage nach der Struktur der Teilchen gewisser kolloider Lösungen und sonstiger disperser Produkte, die als nächstes Problem hinter dem gegenwärtig viel bearbeiteten ihrer chemischen Zusammensetzung und Konstitution gesehen werden kann.

Bekanntlich zeigen die Teilchen der Sole bestimmter Stoffarten, die hinsichtlich der *Brown'schen* Bewegung, der Diffusion und des osmotischen und elektrokinetischen Verhaltens als Molekeln behandelt und unter die Lösungsgesetze gestellt werden können, unterschiedliche Eigenschaften, die nicht nur aus ihrer Grösse und Ladung resultieren, sondern durch ihre besondere Beschaffenheit und die Beteiligung von Fremdstoffen an ihrem Aufbau bedingt sind.

Im Hinblick hierauf wird es zweckmässig gehalten, begrifflich zwischen „Teilchen“ und „Micellen“ zu unterscheiden²⁾, indem man von letzteren spricht, wo die kolloiden Teilchen als eine Stoffanhäufung von bestimmter chemischer Zusammensetzung, Struktur, Formart oder Form gekennzeichnet werden sollen.

Wir gingen somit, wenn man will, von einer micellarchemischen Betrachtung aus.

Die Erkenntnis und Anschauung über den chemischen Aufbau der Micellen sind durch wertvolle Arbeiten von *Zsigmondy*, *Freund-*

¹⁾ Aus diesem Grunde wurde auch die speziellere *krystalloptische* Untersuchung der Gebilde zurückgestellt, da sie nach anfänglichen Bemühungen in dieser Richtung vor Schwierigkeiten stellte, die die ohnehin sehr mühevollen und zeitraubenden Versuche noch weiter verzögert hätte.

²⁾ *Freundlich*, Kapillarchemie, 2. Aufl., S. 507 (1922).

lich, Lottermoser, Pauli, Wintgen u. a. wesentlich vertieft worden, seit vor längerer Zeit der eine von uns einige Vorstösse in dieser Richtung versucht hatte¹⁾. Auf die Untersuchungsmethoden sowie die speziellen Resultate und Unterschiede in der Auffassung, die sie gezeitigt haben, soll hier nicht eingegangen werden. Es genügt für die Zwecke der hier vorliegenden Untersuchungen, das allgemeine Ergebnis hervorzuheben, dass die kolloiden Teilchen selbst der einfachsten Stoffe mehr oder minder komplexe Gebilde darstellen und kleine Mengen von Fremdstoffen als integrierende Bestandteile enthalten, die ihnen nicht nur die für ihre Existenz erforderlichen Ladungen verschaffen, sondern auch sonst für ihre Bildung und Stabilität wesentlich sind und im Verbande des Ganzen eine bestimmte Funktion und Bedeutung haben.

Wenn in dem bezeichneten Sinne „Teilchen“, als die freibeweglichen Einheiten, und „Micellen“, als die komplexen Stoffanhäufungen, auseinander gehalten werden, so werden die ersteren zu den letzteren in ein ähnliches Verhältnis gesetzt, wie die Molekeln der kinetischen Theorie zu denen der Konstitutionschemie: sie sind das gleiche Gebilde, aber in verschiedener Betrachtungsweise.

Von den Molekeln gewöhnlicher Lösungen unterscheiden sich nun die kolloiden Teilchen dadurch, dass sie durch ihre Sichtbarkeit in das Bereich des Körperlichen gerückt sind. Hieraus folgt aber fast allein schon als logisches Postulat, dass unter Umständen nicht nur eine chemische, sondern auch eine morphologische Differenzierung der Teilchen in Betracht gezogen werden muss, und dies wird auch von bestimmten Tatsachen in verschiedenen Erscheinungsgebieten selbst da gefordert, wo es sich noch um eigentliche kolloide Lösungen handelt.

Mit den Micellen der Kolloide verbindet aber manches Gemeinsame die Teilchen andersartiger Objekte mit ultramikroskopischen Einheiten, die, wie die Rauche, elektrolytischen Niederschläge und andere disperse Körper, nicht als Sammlungs- oder Verdichtungsprodukte aus Solen hervorgehen, und gegenseitiger Aufklärung Dienliches ergibt sich gerade aus Betrachtungen über den körperlichen Aufbau der Teilchen.

Es ist nun wohl kein von vornherein absurder Gedanke, dass von Beobachtungen an den oft bis zur Grenze der mikroskopischen Sichtbarkeit verfolgbar somatoiden Gebilden extrapolierende Schlüsse auf den Bau von Ultramikronen, die der objektähnlichen Abbildung nicht mehr zugänglich sind, möglich werden, da die Bildungsbedingungen dieser und jener vielfach recht ähnliche sind. Hierbei ist nicht an eine einfache Übertragung des sichtbaren Bildes in die kolloiden Dimensionen gedacht, denn es ist sehr wahrscheinlich, dass mit abnehmender Grösse der Individuen die Wirkungswerte der ver-

¹⁾ Z. El. Ch. **14**, 55 (1908); **22**, 144 (1916).

schiedenen Faktoren, die ihre Ausbildung bestimmen, sich stark verschieben. Ihre allgemeine Kombination und die Prinzipien der Formung dürften aber erhalten bleiben, so dass Erfahrungen hierüber immerhin zu begründeten Strukturvorstellungen verhelfen könnten.

Damit wäre zweifellos an manche Fragen im Gebiet der eigentlichen Kolloide, welche Beziehungen der dispersen Phase zu anderen Lösungsbestandteilen, sowie den Zusammenschluss und die gegenseitige Einordnung von Teilchen in Gelen und Geweben, ihre Fortentwicklung durch Stoffansatz u. a. m. betreffen, heranzukommen. Hierher gehören z. B. gewisse Alterungserscheinungen, sowie Umwandlungen hydrophiler in hydrophobe Sole, die aus inneren Strukturänderungen der Teilchen und nicht nur aus Dispersitätsänderungen durch chemische Aufspaltung oder Zusammenlagerung von Einzelteilchen hervorgehen. Bestimmte Fälle, in denen die somatoiden Formen Rückschlüsse in diesem Sinne erlauben, könnten hier bereits namhaft gemacht werden, doch soll dies späteren Erörterungen vorbehalten bleiben.

Weiterhin treten Somatoide selbst wieder als Baubestandteile von charakteristischen Aggregationen auf, für deren Aufklärung bestimmte Vorstellungen über sie wichtig sein werden.

Ein spezielles Interesse liegt schliesslich darin, dass man bei besseren Kenntnissen von ihnen aus den besonderen Formen auf die Umstände wird schliessen können, unter denen sich die betreffende Stoffart gebildet hat, womit sich zugleich die Möglichkeit einer Mikroanalyse für sonst schwer erkennbare Lösungsgenossen auftut.

6. Darüber hinaus freilich dürfen die somatoiden Formen doch wohl in eine tiefer aufgefasste Parallele zu organischen Bildungen gebracht werden, insofern man sie als organisierte physikalisch-chemische Einheiten betrachten kann.

Wenn man das Eigentümliche des biologischen Stoffaufbaues in extrem morphologisch-chemischer Abstraktion auf eine Formel bringen will, so darf man es wohl darin sehen, dass einfache molekular-disperse Stoffe unter gleichzeitiger Bildung komplizierterer Verbindungen in unterschiedlich geformte Materie verwandelt werden. Die Prozesse, durch die dies geschieht, sind auf verschiedene Organe verteilt, d. h. unter spezifische Bedingungen gestellt, und zu diesen Bedingungen gehört, dass der geformte Stoff selbst wieder die chemischen Vorgänge in bestimmte Bahnen lenkt und die neue Stoffformung beeinflusst. So entsteht ein ständiges Ineinandergreifen chemischer, physikalischer und morphologischer Vorgänge als das Wesentliche der organischen Prozesse.

Die Formung des Stoffes ist zunächst mehr als die Erzeugung eines bestimmten Zustandes, d. h. dahin zu verstehen, dass ihm eine bestimmte Verteilung, eine innere Form ohne Rücksicht auf die äussere Begrenzung der ganzen Masse aufgedrückt wird. Schon in diesem Sinne betrachtet kommt der Form im chemischen Vorgang die Rolle eines Apparates zu, der die Ansatzweise und Kombination von Kraftwirkungen regelt und die Reaktionswege steuert¹⁾.

¹⁾ vgl. Naturw. II, 865 (1923).

Mit der Aufprägung bestimmter Verteilungszustände hat aber die Formgebung nicht ihr Bewenden. Sie schreitet vielmehr zur „Organisation“ fort, und die somatoide Stoffformung ist eine solche, insofern in der Gesamtmasse Individuen abgegrenzt werden, an denen nicht alle Teile gleichartig geformt sind und daher auch nicht die gleiche Funktion haben. Im Gegensatz zu den Krystallen mit ihrer nur richtungsweise verschiedenen Reaktionsfähigkeit, mit der ja auch ihr Wachstum in „Korrelation“ (*Valeton*) steht, sind die somatoiden Formen in ihren Teilen verschieden reaktionsfähig, und dies muss sich zum Ausdruck bringen in einer ungleichmässigen, verteilten Fortentwicklung bezw. Beteiligung an chemischen Vorgängen.

So entstehen in rein physikalisch-chemischer Auslegung im Gesamtkörper „Organe“ der chemischen Wirkung, die z. B. in differenzierten Anfärbungen, Adsorptionserscheinungen, topochemischen Umsetzungen usw. deutlich zutage treten.

Durch eine solche Auffassung werden die *somatoiden Bildungsformen* hinausgehoben über bloss äusserliche Modelle und Abbildungen biologischer Formen, als welche sie wohl kaum zu sehr fruchtbaren Betrachtungen hinleiten. Angesehen aber als „anorganische Organismen“ bilden sie im Bereich unmittelbar erkennbarer Baueinheiten der Materie ein Gegenstück zu den grösseren Molekeln, z. B. der Kohlenstoffverbindungen, die in ihren gesondert reaktionsfähigen Gruppen ebenfalls „Organe“ der chemischen Wirkung besitzen — eine Tatsache, die dem Namen „organische“ Chemie noch einen besonderen Nebenklang verleiht.

In den durch diese Gegenüberstellung geschaffenen Raum fallen die kolloiden Micellen. In ihnen liegen Gebilde vor, die zum Teil noch den Charakter von Molekeln haben, zum Teil schon Körper sind. Nach ihrem chemischen Verhalten lassen sich verschiedene Teile mit verschiedener Reaktionsfähigkeit an ihnen unterscheiden, und ihre Eigenart folgt aus dem Mengenverhältnis und den sonstigen Beziehungen der Teile zueinander. Sie können danach ebenfalls — und wegen ihrer bereits entwickelten Körperlichkeit mit noch mehr Recht als die Molekeln komplizierterer Verbindungen — als „Organismen“ angesprochen werden.

Die Frage nach der körperlichen Verknüpfung der Teile und damit der morphologischen Ausgestaltung des Ganzen wird hierdurch nahegelegt. Wir sehen zurzeit keinen andern Weg, unmittelbar zu Vorstellungen darüber zu kommen, als den über die somatoiden Formen an der Sichtbarkeitsgrenze, denn eine noch so verfeinerte analytische Methodik kann die prinzipielle Grenze, die der chemischen Betrachtungsweise für Aufschlüsse über Formprobleme gezogen ist, nicht verschieben.

II.

Bei den folgenden Versuchen wurde Calciumcarbonat als der Stoff, dessen Formung zu somatoiden Körpern verfolgt werden sollte, benutzt.

Es wurde gewählt nicht nur wegen der Bedeutung, die es durch seine Verbreitung und die Mannigfaltigkeit seiner Erscheinungsformen in der unbelebten und belebten Natur hat, sondern auch, weil darüber eine ausgedehnte Literatur existiert, die nach Möglichkeit nutzbar zu machen war. Aus ihr liess sich als weiterer Vorteil dieser Wahl schon entnehmen, dass Calciumcarbonat offenbar sehr empfindlich auf Einflüsse der Bildungsbedingungen und speziell von Lösungsgenossen reagiert und deren oben erwähnte Wirkungsrichtungen und -abstufungen an ihm ausgeprägt zur Geltung kommen; namentlich sind auch somatoide Formen besonders reichhaltig und charakteristisch bei ihm vertreten und mehrfach in guten Abbildungen wiedergegeben. Schliesslich liess die Leichtigkeit, mit der einerseits reine Krystallisationen aus Lösungen erhalten, andererseits Störungen eingeführt werden können, die Calciumcarbonatabscheidung als besonders geeignet für die experimentelle Untersuchung der Bildungsvorgänge erscheinen.

Unter den älteren Arbeiten haben schon die klassischen Untersuchungen *Gustav Rose's*¹⁾ über den Einfluss, den Temperatur und Konzentration der Lösung auf die Art der Krystallisation ausüben, wichtiges Material geliefert. — Sehr viel später wies *Credner*²⁾ darauf hin, „dass gewisse fremdartige Beimengungen bestimmend auf die resultierende Krystallfacies einwirken können.“ Sein Gedanke wurde abermals viel später von *H. Vater*³⁾, der den Ausdruck „Lösungsgenossen“ für die beigemengte Fremdschubstanz prägte, in einer Reihe sorgfältiger Arbeiten über die Krystallisation aus alkalisalzhaltigen Lösungen verfolgt. In neuerer Zeit haben *Leitmeier*⁴⁾ und *Vetter*⁵⁾ die Wirkung von Magnesiumsalzen, *Diesel*⁶⁾ die von Magnesium- und Eisensalzen untersucht. Auf diese und andere Mitteilungen wird an geeigneter Stelle noch ausführlicher Bezug genommen.

Nach den erwähnten Arbeiten scheidet sich Calciumcarbonat oberhalb ca. 30° in der instabilen Form des Aragonits, unterhalb als Calcit ab, und zwar bildet das Grundrhomboeder die unbeeinflusste Form. Lösungsgenossen können eine Änderung sowohl des Habitus als auch der Modifikation bewirken; unter dem Einfluss von Alkalisalzen entstehen Kombinationsformen des Calcits, während Strontium-, Blei-, Magnesiumverbindungen die Temperaturgrenze für die Aragonitbildung nach unten verschieben wird. Ferner sollen Magnesiumsalze das Auftreten einer hydratischen monoklinen Form begünstigen.

In diesen Fällen wird durch die Lösungsgenossen nur die Anordnung von Calciumcarbonat im Krystallgitter oder die relative Wachstumsgeschwindigkeit (W. G.) einzelner Flächen beeinflusst oder der Eintritt von Wasser in das Gitter veranlasst; eigentliche Störungsformen liegen noch nicht vor. Solche treten jedoch auf, wenn die

¹⁾ Pogg. **42**, 253 (1837); **111**, 156 (1860); **112**, 43 (1861). — *Rose* hat auch eine umfassende Zusammenstellung über das Vorkommen von Calciumcarbonat in der anorganischen und organischen Natur gegeben (Abh. Berl. Akad. **1856**, 1; **1858**, 63).

²⁾ J. prakt. Ch. **110**, 292 (1870).

³⁾ Z. Kryst. **21**, 433 (1893); **22**, 209 (1894); **30**, 295, 485 (1899).

⁴⁾ N. Jahrb. f. Min. **1910**, 49; Beilagebd. **40**, 655 (1916).

⁵⁾ Z. Kryst. **48**, 45 (1910).

⁶⁾ Z. Kryst. **49**, 250 (1912).

Fig. I.

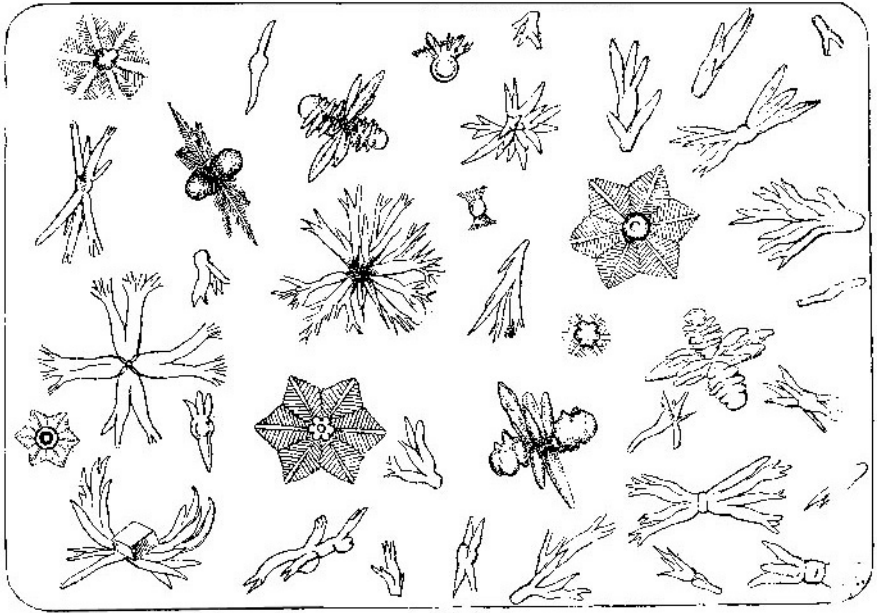
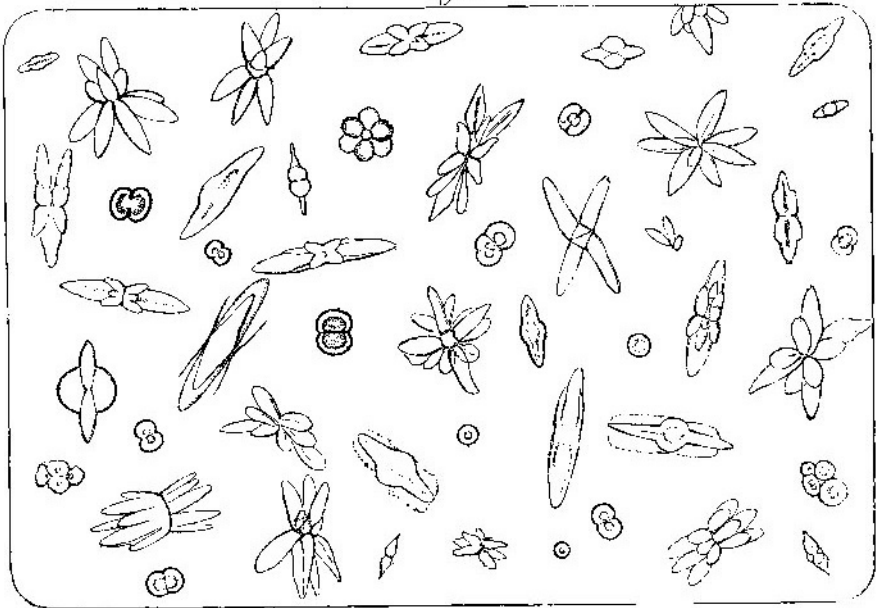


Fig. II



Aus Vogelsang.

Lösung höhermolekulare oder kolloide Substanzen wie Farbstoffe, Gelatine, Eiweiss usw. enthält.

Die Wirkung von Farbstoffzusätzen scheint speziell für Calciumcarbonat nicht näher untersucht zu sein. Aus Versuchen von *Lehmann*¹⁾, *Retgers*²⁾, *Marc*³⁾ weiss man aber, dass krystallisierende Körper auswählend Farbstoffe aufnehmen können, Anfärbungen indess eine Ausnahme bilden. Tritt sie ein, so kann sie entweder die Form des Abscheidungsproduktes unmerklich beeinflussen oder Struktur-anomalien zur Folge haben. Durch zufällige Beobachtungen stellte *Vater*⁴⁾ an Calcitkrystallen, die durch einen nicht näher bekannten Fremdstoff gelblich gefärbt waren, eine Trübung und abnormes Wachstum ohne Änderung der Krystallform fest; in anderen Fällen bewirkte die Aufnahme der färbenden Verunreinigung stark eindimensionale Ausbildung oder Aufblätterung zu dünnen Lamellen oder Zerfaserung in Bündel von „Trichiten“.

Sehr viel tiefer greift die Störung der Krystallbildung, die durch typische Kolloide hervorgerufen wird. Bei ihrer Anwesenheit scheidet sich Calciumcarbonat in rundlichen Formen ab, die als Sphärite, Sphärolithe, Sphären, Scheiben, Globulite, auch für andere Stoffe vielfach beschrieben worden sind. Sie können im einzelnen ziemlich mannigfaltige Unterschiede aufweisen. Manche erscheinen als vollkommene oder linsenförmige, oft mit einem flachen Rand umgebene Tropfen; andere zeigen eine radiäre oder konzentrische Unterteilung und deutliche Übergänge zu den gegliederten Gebilden, deren reiche Formenwelt *Vogelsang* unter der Bezeichnung „Krystallite“ zuerst ausführlich zur Darstellung brachte, die aber mit krystallinen Körpern nichts mehr zu tun haben scheinen.

Die Wiedergabe einer der schön gezeichneten Tafeln aus dem selten gewordenen Werke *Vogelsang's* mag die Anschauung vermitteln.

Welche Faktoren diese Körper hervorbringen, ist den erwähnten Arbeiten nicht zu entnehmen. Man konnte wohl vermuten, dass die Wirkung der Zusätze mit ihrer Adsorbierbarkeit an Krystallkeimen zusammenhängt, die nach *Marc's* Untersuchungen für kolloide Lösungsgenossen typisch ist. Auch die Beeinflussung der Diffusion durch Viscositätsänderungen des Mediums werden in Betracht kommen, wofür z. B. die Angabe *Vogelsang's* spricht, dass Gummi ihre Zahl und Grösse steigert. Eine ausreichende Erklärung der verschiedenen Formen ist aber damit natürlich nicht gegeben.

Vom Entwicklungsvorgange einer jener Formtypen hat *Vater* eine genauere Beschreibung gegeben. Er nennt ihn „Scheiben“ und bekam ihn, wie auch schon frühere Forscher, zufällig unter die Hände. Eine besondere Störungsursache, die das Auftreten der Körper veranlasste, konnte jedoch auch er nicht auffinden; er glaubte nur, die Wirkung eines analytisch nicht nachweisbaren Lösungsgenossen verantwortlich machen zu müssen, „der mit Calciumcarbonat in den Scheiben ein Molekulargemisch bildet.“ Aus Mangel an Kenntnis der ausschlaggebenden Bedingungen lassen sich daher auch keine Vorstellungen über die Bildungsweise gewinnen, auf die es uns vor allem ankommt.

¹⁾ Z. physikal. Ch. **8**, 543 (1891).

²⁾ Z. physikal. Ch. **12**, 600 (1893).

³⁾ Z. physikal. Ch. **68**, 104 (1908).

⁴⁾ Z. Kryst. **24**, 366 (1895).

Um hierzu zu gelangen, haben wir uns bemüht, erstens die Calciumcarbonatabscheidung aus molekularer Lösung unter systematischer Einführung von Störungsfaktoren für die Krystallisation zu beobachten, zweitens seine Bildung bei der Umwandlung instabiler Krystalle zu verfolgen, da wir Anhaltspunkte zu haben glaubten, dass die Bildung somatoider Formen in engem Zusammenhang mit dem Zerfall der instabilen Krystalle des Hexahydrats stünde und ihre besondere Ausgestaltung durch die Zwangsbedingungen bei dieser topochemischen Umwandlungsreaktion im Raum des ursprünglichen Krystalls verursacht wird.

Im Zusammenhang des Ganzen war aber erforderlich, die Versuche nicht auf die Erzeugung von somatoiden Formen zu beschränken, sondern auch die Habitusbeeinflussungen und sonstige Wirkungen von Fremdstoffen in ihren Bereich zu ziehen. Demgemäss handeln die folgenden drei Mitteilungen¹⁾:

1. von den Änderungen des Habitus und der Modifikation durch Lösungsgenossen;
2. von der Wirkung von Farbstoffzusätzen;
3. von den Bedingungen und Grundlagen der Bildung somatoider Formen.

III.

Zur besseren Übersicht geben wir bereits an dieser Stelle eine kurze Zusammenfassung unserer bisherigen Ergebnisse.

1. Habitus- und Modifikationsänderungen. — a) Calciumcarbonat wurde aus Bicarbonatlösungen beim Durchleiten von Luft zwischen 0° und 30° übereinstimmend mit anderen Beobachtungen als Calcit in Gestalt gut ausgebildeter Grundrhomboeder erhalten, während oberhalb 30° Aragonitbildung erfolgte.

b) Anwesenheit von Kaliumchlorid und Natriumchlorid, die bei ruhiger Abdunstung der Bicarbonatlösung das Auftreten steilerer Rhomboeder und flächenreicherer Krystalle zur Folge hat, bewirkte bei der benutzten Arbeitsweise nur Verzögerung der Abscheidung und Vergrösserung der Individuen auf Kosten ihrer Zahl. — Dagegen gab Kaliumsulfat die von *Vater* beobachtete Beeinflussung des Habitus. Die Keimzahl war stark vermehrt, demzufolge die Krystallgrösse verringert. Da die Abscheidung gleichzeitig noch mehr verzögert war als bei Kaliumchlorid, erscheint auch die Wachstumsgeschwindigkeit gebremst.

c) Die gleiche Habitusänderung, die hier den Anionen zugeschrieben werden muss, wurde auch durch Strontium-ion (als Bicarbonat anwesend), sowie durch andere zweiwertige Metallionen (als Chloride oder Nitrate zugesetzt) bei sehr viel kleineren Konzentrationen hervorgerufen.

¹⁾ Die zweite und dritte folgen wegen des grossen Umfanges im Fasc. VI. Die Redaktion.

d) Die von verschiedenen Beobachtern beschriebene Entstehung von Aragonit im Calcitbildungsgebiet infolge der Gegenwart speziell von Magnesium- und Strontiumsalzen trat bei unseren Versuchen nicht hervor, doch soll dies nicht als Beweis gegen die Möglichkeit einer Modifikationsänderung durch Lösungsgenossen hingestellt werden. Es wird daher auch mit der Richtigkeit der Angabe gerechnet, dass bei kleinen Konzentrationen nur der Habitus, bei höheren auch die Krystallklasse beeinflusst wird. — Andererseits konnten wir nachweisen, dass mit steigendem Gehalt an Fremdsalz unter stetiger Abnahme der Keimzahl eine stetige Formänderung der Calcitkrystalle vor sich geht, während unter Bedingungen, wo es zu teilweiser Ausscheidung des Fremdstoffes kommt, zugleich mit einem plötzlichen Anstieg der Keimzahl sprunghaft andersartige Individuen erscheinen, die wahrscheinlich öfters für Aragonit gehalten worden sind, aber somatoide Calcitformen darstellen.

Das Umgekehrte, die Unterdrückung der Aragonitbildung oberhalb 30°, haben wir häufig beobachtet.

e) Salze gewisser zweiwertiger Metalle (Kupfer, Zink, Kobalt, Nickel), die in sehr kleiner Konzentration den Habitus der Calcitkrystalle ändern, veranlassen in etwas höherer unter starker Verzögerung der Ausscheidung das Auftreten von instabilem, gut kristallisiertem Calciumcarbonat-hydrat bei Bedingungen, wo es sich aus reinen Lösungen nicht bildet. Die Fremdstoffe gehen dabei in geringer Menge in die Hydratkrystalle über und erhöhen deren Beständigkeit.

f) Sondert man die Bildung somatoider Formen als eine tiefergreifende Krystallisationsstörung aus und betrachtet man die Aragonitbildung bei niederen Temperaturen als erwiesen, so lässt sich sagen, dass der gemeinsame Effekt der Lösungsgenossen auf den verschiedenen Stufen in der Hervorbringung instabilerer Krystallsysteme besteht, und die Formbeeinflussung unter Umständen erfolgt, die bedeuten, dass der ausscheidbare Stoff sich weniger leicht zum Gitter ordnet, denn das Auftreten der beeinflussten Formen geht mit verlangsamter Abscheidung einher.

g) Von hier aus lassen sich die Erscheinungen im Anschluss an neuere Anschauungen über das Wachstum der Krystalle betrachten, und die Wirkungen der Lösungsgenossen in der Lösung selbst und nicht am Krystall suchen.

2. Krystallisationsstörungen durch Farbstoffe. — a) Dieselben Beeinflussungen des Habitus und der Krystallart, die Salze hervorbringen, werden auch von Farbstoffen in sehr kleiner Konzentration veranlasst; ihr Ansatzpunkt ist daher hier ebenfalls in die Lösung zu verlegen.

b) Vermehrter Farbstoffzusatz bedingt stärkere Wachstumsstörungen und für die einzelnen Farbstoffe charakteristische Aggre-

gations- und Entwicklungsformen. Ihre Ursache kann in einer „mechanischen Passivierung“ wachsender Krystallflächen durch Fremdstoffschichten gesehen werden, die durch Adsorption oder Umsetzung mit der Krystallsubstanz zustande kommt. Hierfür spricht — ausser den an den Gebilden beobachtbaren Anfärbungen — die Tatsache, dass gerade diejenigen Farbstoffe sich als wirksam erweisen, die für sich oder in Mischung mit Calcium-ionlösungen einen ultramikroskopischen Effekt geben.

c) Bezeichnend für die Art der Störung ist, dass im allgemeinen keine vollständige Unterbindung des Krystallwachstums eintritt, vielmehr neue, in sich zusammenhängende Gitterkomplexe an die ursprünglichen angegliedert werden, woraus ein gewisser Spielraum für die Ausgestaltung innerhalb der für jeden wirksamen Farbstoff typischen Formen resultiert.

d) Wird die Wirkung des Farbstoffzusatzes mit dem Ergebnis gesteigert, dass nicht nur unmittelbar auf den Krystallflächen, sondern in einer gewissen Zone um den wachsenden Keim kolloide Produkte auftreten, so entstehen die Bedingungen für die Bildung somatoider Formen.

3. Somatoide Formen. — Es wurden drei charakteristische Typen untersucht, die als „Scheiben“, „a-Formen“ und „b-Formen“ auseinandergehalten werden.

a) Die schon von *G. Rose* beschriebenen, von *H. Vater* in ihrer Entwicklung verfolgten „Scheiben“ verdanken ihre Entstehung der Anwesenheit irgend einer kolloiden Substanz, die die Calciumcarbonat-ausscheidung in einem gelartigen Zustand festhält, und zwar nicht gleichartig, durch die ganze Flüssigkeitsmasse wie bei einer Solbildung, sondern in diskreter Häufung. In diesem Zustand wird die Masse durch die Oberflächenspannung zu linsenartigen Tropfen geformt, an deren Rändern als an Stellen grösster Spannung die Krystallisation stark gestört weiter geht und zu flachen, blütenähnlichen Bildungen führt. — Die Ausgangskörper können nach Bildungsbedingungen und Eigenschaften am ehesten den mit einem Schutzkolloid entstehenden Micellen disperser Systeme an die Seite gestellt werden.

b) Unter der „a-Form“ ist ein Formenkreis zu verstehen, dessen Glieder in genetischem Zusammenhang stehen. Sie liess sich am besten durch gewisse Metallsalze (z. B. Kobaltochlorid) nach verschiedenen Abscheidungsverfahren hervorrufen, *wobei durch allmähliche Steigerung des Zusatzes die ganze Skala der Störungsformen von leichter Habitusbeeinflussung über die Hydratbildung bis zu den somatoiden Formungen durchlaufen werden konnte.* — Die letzteren treten auf, sobald gleichzeitig mit der Calciumcarbonat-ausscheidung sich kolloide Umsetzungsprodukte entweder unmittelbar oder bei weiterer Vermehrung des Zusatzes zeigen. Es sind beständige Gebilde, die eine zwangsläufige Formenfolge durchmachen, kleine Mengen des Fremdstoffes auf be-

stimmte Stellen des gegliederten Körpers verteilt enthalten, sich mit ihren Teilen gegenüber Anfärbungsmitteln und Reagentien verschieden verhalten und daher in gewissem Sinne als „organisiert“ bezeichnet werden können.

Ihre Gestaltentwicklung lässt sich in allen Einzelheiten aus der Voraussetzung herleiten, dass in der Umgebung des wachsenden Krystallkeims eine Schicht kolloider Substanz durch Reaktion zwischen dem Fremdsalz und Calciumcarbonat entsteht, der Keim selbst aber mit bevorzugter Wachstumsrichtung auftritt. Wo letztere nicht von vornherein vorhanden ist, kann sie erzeugt werden durch die Habitusänderung, die derselbe Lösungsgenosse in kleiner Konzentration verursacht, so dass die schwächere Störung die stärkere vorbereitet.

Die „a-Form“ lässt sich danach als ein Kompromiss der Wirkungen von Gitterkräften, Diffusionsverzögerung und mechanischer Beeinflussung durch Grenzschriftenspannungen beschreiben. Infolgedessen erscheint sie als eine von der Stoffart sowohl der krystallisierten Substanz als auch des Lösungsmittels unabhängige Zustandsform. Sie wird demgemäss unter bestimmten Voraussetzungen auch mit anderen Stoffen erhalten, doch wird die allgemeine Gestalt durch die Natur der stofflichen Komponenten individualisiert.

c) Während bei der „a-Form“ die krystallbildenden Kräfte noch für die schliessliche Gestaltung entscheidend sind, überwiegen bei der „b-Form“, die besonders gut durch Zusatz von Nickelsalzen zu erhalten war, Formungen durch kolloide Begleitkörper und Aggregationsvorgänge.

Ihre Entwicklung beginnt ebenfalls noch mit einer Keimbildung aus übersättigter Lösung, doch wird das weiter ausgeschiedene Calciumcarbonat durch die gleichzeitig auftretenden kolloiden Produkte zu typisch und völlig gleichartig gestalteten, aber nicht mehr rein krystallinen Gebilden geformt, die ihrerseits zum Teil wahrscheinlich durch das Aggregationsvermögen der Ausgangskeime, zum Teil durch Verkittung vermittelst gelatinöser Hüllen an den gestört ausgewachsenen ersten Keimen zu stärker gegliederten Formen zusammengefasst werden.

Scheiben-, sowie a- und b-Formen sind als häufige Typen somatoider Bildungen in organismischen Produkten nachgewiesen. Die Beziehungen der festgestellten Tatsachen zu derartigen Vorkommen sollen indessen erst später behandelt werden. —

Bern, Anorganisches Laboratorium der Universität.

Über Änderungen des Habitus und der Modifikation von Calciumcarbonat durch Lösungsgenossen

von V. Kohlschütter und Carla Egg.

(15. VI. 25.)

Wenn unter „Bildungsform“ allgemein die morphologische Reaktion des Stoffes auf die Gesamtheit der natürlichen chemischen und physikalischen Umstände bei seiner Entstehung verstanden wird, so ist auch der Krystall, „habitus“ eine solche, insofern man damit die gesetzmässige Beeinflussung der Ausbildungsart von Krystallen seitens der im Bildungsvorgang massgebenden physikalisch-chemischen Faktoren meint¹⁾. Der Habitus ist zwar in erster Linie als eine Funktion der krystallographischen Struktur zu betrachten, wird aber auch von den äusseren Bedingungen bestimmt, da sich mit Änderungen der Temperatur, Konzentration und Beschaffenheit des Bildungsmediums die Kombination der Flächen und ihr Entwicklungsgrad verschieben können.

Der Hinzutritt neuer Flächen zu einfacheren Formen bei gleichbleibendem Krystallsystem kann als Ausdruck der schwächsten Störung der normalen Krystallisation angesehen werden, wenn nicht etwa Zwillingbildung einem noch leichteren Eingriff entspricht. Wie in Abhandlung I erwähnt wurde, ist schon von *Credner* und später vor allem von *Vater* gezeigt worden, dass sich Calcit aus alkalischhaltigen Lösungen bei Zimmertemperatur in flächenreicheren Krystallen ausscheidet und mit steigender Konzentration des Lösungsgenossen sich dem Grundrhomboeder als der unbeeinflussten Form ein an Steilheit zunehmendes negatives Rhomboeder zugesellt.

Es schien uns geboten, an diese Versuche anzuknüpfen, um zu sehen, wie solche Krystallisationsbeeinflussungen unter den sonst von uns eingehaltenen Bedingungen verlaufen, und womöglich einen Anhalt zu gewinnen, ob ihre Grundlage zugleich die Angriffsstelle derjenigen Störungsfaktoren ist, die zur Bildung somatoider Formen führen.

I. Versuchsanordnung.

Unsere Arbeitsweise war das Ergebnis spezieller Versuche über die sicherste und bequemste Art, zu reinen Calciumcarbonat-Krystallisationen zu kommen. Um möglichst einfache Systeme zu haben, wurde die Verbindung nicht durch doppelte Umsetzung zwischen Salzen

¹⁾ In diesem Sinne soll er hier nach dem zweckmässigen Vorschlage von *Gross* von der mehr zufälligen „Tracht“ unterschieden werden, die eine Folge begünstigter oder behinderter Materialzufuhr darstellt.

hergestellt, wodurch von vornherein fremde Stoffe in die Flüssigkeit kommen, sondern durch Zersetzung von Calciumbicarbonat-Lösungen; das in diesen noch vorhandene Kohlendioxyd übt nach fremden und eigenen Erfahrungen keinen Einfluss auf die Abscheidungsform aus.

Frühere Versuche zur Beobachtung der Krystallisationsprodukte wurden entweder in der Weise ausgeführt, dass sehr kleine Flüssigkeitsmengen — z. B. Tropfen auf Objektträgern u. ä. — benutzt wurden, oder dass die Produkte aus grösseren präparativ isoliert wurden. Im ersteren Falle finden nach unseren Beobachtungen leicht sekundäre Beeinflussungen der Krystallisation durch die Verdunstungsvorgänge statt; im letzteren stören oft schwer vermeidbare Verunreinigungen, die in kleiner Konzentration vorhanden sein, aber gemäss den Adsorptionsgesetzen in verhältnismässig grosser Menge in die Ausscheidung übergehen können.

Diese Unzuträglichkeiten wurden durch ein Verfahren vermieden, das gewissermassen die Mitte zwischen den genannten hält.

Geeichte Reagenzrohre, die mit Zu- und Ableitungsrohren und der Länge nach halbierten Objektträgern versehen waren, wurden mit Bicarbonatlösung beschickt, durch welche Luft mit bestimmter Geschwindigkeit gesaugt wurde. Gewöhnlich wurden zwei Gläser (I u. II) mit je 15 cm³ Flüssigkeit im Thermostaten hintereinandergeschaltet; vor Eintritt in jedes passierte der Luftstrom ein Absorptionsgefäss für Kohlendioxyd.

Zur Darstellung der Bicarbonatlösung gingen wir von Calciumoxyd aus Marmor aus. Es wurde frisch geglüht, gelöscht, der Brei in 6 Liter Wasser eingetragen und 36 Stunden Kohlendioxyd durchgeleitet. Die Lösung wurde nach der Klärung in einer zweiten Flasche nochmals mit Kohlendioxyd behandelt und unter dem Druck von einer Atmosphäre Kohlendioxyd aufbewahrt; die für die einzelnen Versuche erforderlichen Mengen wurden mit einer Hebevorrichtung entnommen.

Auch diese Bereitungsweise der Lösung ergab sich aus Vorversuchen, nach denen sich gerade die anfänglich für bedenklich gehaltene Verwendung von Calciumoxyd aus Marmor als praktisch erwies. Die danach hergestellte Lösung lieferte nach genügend langem Stehen eine vollständig einwandfreie Calcitkrystallisation, da sie sich anscheinend von anfänglich etwa vorhandenen Verunreinigungen mit der Zeit selbst durch Sedimentation befreit. Frisch bereitet enthielt sie 1,07 gr. CaCO₃/l, war also 0,0214-n, und behielt ihren Titer wochenlang bei.

In den Zersetzungsgefässen schied sich das Calciumcarbonat hauptsächlich festhaftend auf den Gefässwandungen und dem Objektträger ab. Es war aber nötig, die Gläser vor jedem Versuch sorgfältig mit Chromschwefelsäure zu reinigen, da Calciumcarbonat ausserordentlich empfindlich — z. B. auch gegen Verunreinigungen der Glasflächen — ist und die gewöhnlichen Fettschichten eine reine Krystallisation vollständig vereiteln können. Wo durch Abscheidung in der Flüssigkeit selbst ein Bodenkörper erhalten wurde, wurde auch dieser untersucht.

Der Verlauf der Ausscheidung wurde durch Gehaltsbestimmung in einem oder beiden Gläsern verfolgt; es wurden jedesmal 3 cm³ entnommen, durch Filterchen abgelassen und mit 0,02-n. Salzsäure titriert. Die für 3 cm³ Lösung verbrauchten cm³ 0,02-n. HCl entsprechen den Zahler in den folgenden Tabellen.

2. Einfluss von Abscheidungsgeschwindigkeit und Temperatur.

Wegen der Empfindlichkeit, die die Calciumcarbonatabscheidung gegen kleine Änderungen der Bedingungen zeigt, wurden einige Versuche zur Orientierung darüber angestellt, wie sich bei unserer Arbeitsweise Verschiebungen in den äusseren Umständen auswirken konnten.

Die Abscheidungsgeschwindigkeit lässt sich bei gleichbleibender Temperatur innerhalb gewisser Grenzen mit der Strömungsgeschwindigkeit der Luft variieren, doch ist der Einfluss derselben auf die Abscheidungsform gering. Bei allen Versuchen bei Zimmertemperatur wurden gut ausgebildete Grundrhomboeder von 12–20 μ erhalten. In der frischen Lösung traten daneben in geringer Anzahl Scheiben mit welligem Rand und heller Mitte von wechselnder Grösse (5–15 μ) auf; sie waren verursacht durch Spuren von Kieselsäure; nachdem die Lösung eine Zeitlang gestanden hatte, verschwanden sie ganz. Bei rascherer Zersetzung zeigte sich eine gewisse Neigung zur Aggregation der Rhomboeder, die ihrerseits kleiner wurden.

Die Abhängigkeit der Konzentrationsabnahme von der Stärke des Luftstroms wurde in besonderen Versuchen bei 20° bestimmt. Das Ergebnis war, dass oberhalb einer Strömungsgeschwindigkeit von ca. 20 Blasen pro Minute die Abscheidungsgeschwindigkeit praktisch unabhängig von der Blasenzahl wurde.

Der Einfluss der Temperatur wurde im Gebiet zwischen 0° und 50° verfolgt: Bei 0°, 9°, 15° und 21° bestand die Krystallisation aus Grundrhomboedern von durchschnittlich 20 μ . Eine Zunahme der pro Flächeneinheit ausgeschiedenen Zahl der Rhomboeder mit steigender Temperatur war unverkennbar. Bei 29° gesellten sich dazu vereinzelt blumen- und knospenartige Gebilde von ca. 20 μ , die den somatoiden Formen zuzurechnen sind. Bei 36° wurden diese etwas häufiger, und es zeigten sich auch lange, spießige Krystalle von Aragonit, die bei 50° als lange (125 μ), oft sternförmig verwachsene Pyramiden vorherrschten. Die Konzentrationsabnahme bei verschiedenen Temperaturen ist in der Tabelle 1 zu sehen. Die Zahlen wurden bei einer Strömungsgeschwindigkeit von 25 Blasen/Min. gewonnen und erwiesen sich als ziemlich gut reproduzierbar.

Tabelle 1

Konzentrationsabnahme von $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ -Lösung. — 25 Blasen/Minute.
(cm^3 0,02-n. $\text{HCl}/3 \text{ cm}^3$ Lösung).

| Temp. | Zeit: 0 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 ⁿ |
|-------|---------|------|------|------|------|------|---|------|----------------|
| 0° | 3,2 | 3,15 | 3,05 | | 2,65 | 2,4 | | | 2,0 |
| 9° | 3,2 | | | | 2,6 | 2,25 | | | 1,75 |
| 15° | 3,2 | | 2,75 | 2,35 | 1,9 | 1,3 | | 1,05 | |
| 21° | 3,2 | | 2,5 | 1,75 | | 1,1 | | | |
| 26° | 3,2 | 3,0 | | 1,6 | | 1,0 | | | |
| 36° | 3,2 | 2,8 | 1,6 | 1,0 | 0,8 | | | | |
| 50° | 3,2 | 2,1 | 1,0 | | | | | | |

Aus den orientierenden Versuchen geht somit hervor, dass das Abscheidungsverfahren und die Zersetzungsgeschwindigkeit ohne Einfluss auf das Produkt sind, insofern wie nach anderen Methoden, bei Zimmertemperatur Calcit-rhomboeder erhalten wurden und die Calcit-Aragonitgrenze bei ca. 30° lag.

3. Habitusänderungen durch Salze.

a) Wirkung von Kaliumchlorid und Kaliumsulfat.

Um den Anschluss an die ausführlichen Versuche von *Vater* zu erhalten, wählten wir unter den von ihm verwendeten Lösungsgenossen die Salze aus, die bei der Gruppe seiner Verdunstungsversuche mit Bicarbonatlösungen die stärkste Wirkung gezeigt hatten.

Kaliumchlorid: Da die Konzentration an Kaliumchlorid bei *Vater's* Versuchen während der Verdunstung im Mittel 1 gr-Äquivalent betragen hatte, verdünnten wir 10 cm³ der Bicarbonatlösung mit 3-n. Kaliumchloridlösung auf 15 cm³ und schalteten eine solche, die 5 cm³ Wasser auf 10 cm³ Bicarbonat enthielt, dahinter.

In der kaliumchloridhaltigen Lösung war nach 6 St. noch keine sichtbare Ausscheidung eingetreten und die Konzentration von 2,15 auf nur 1,95 gesunken, während die reine Lösung eine Abnahme auf 0,8 zeigte. Die Reihenfolge, in der die Flüssigkeiten geschaltet waren, spielte keine Rolle. Eine Versuchsreihe mit jedesmal neuen Lösungen gibt ein Bild von der durch Kaliumchlorid bewirkten bedeutenden Verzögerung der Krystallisation.

Tabelle 2

Beeinflussung der Abscheidungs geschwindigkeit von CaCO₃ durch KCl.
25 Blasen/Min. — 20°.

| Zeit: | 0 | 30' | 3h | 4h | 6h | 9h | 29h | 48h |
|---|------|-----|------|-----|------|------|------|-----------------------------|
| Ca(HCO ₃) ₂ : | 2,15 | 2,1 | 1,55 | 1,2 | 0,8 | | | cm ³ 0,02-n. HCl |
| Ca(HCO ₃) ₂ + n. KCl: | 2,15 | | | | 1,95 | 1,85 | 0,65 | 0,2 |

Nach ca. 9 Stunden waren im Röhrenchen mit dem Zusatz glitzernde Krystalle zu sehen, die durch ihre Grösse überraschten (75 μ und mehr gegenüber den Rhomboedern von 20—25 μ aus zusatzfreier Lösung). Sie traten oft als Zwillinge mit einspringenden Kanten auf. Bei einigen waren die Flächen nach dem Rhomboeder gespalten oder aus Subindividuen zusammengesetzt, bei anderen die Ecken und Kanten etwas abgeschrägt, doch war diese Beeinflussung so minimal, dass sich bei den meisten schwer entscheiden liess, ob neue Flächen gebildet waren. Die von *Vater* beschriebenen Kombinationsformen wurden nicht beobachtet.

Der Grösse der Krystalle entsprach die Abnahme ihrer Zahl; eine nähere Angabe hierüber findet sich unten bei den Versuchen mit Kaliumsulfat.

Durch Erhöhung der Kaliumchloridkonzentration war keine stärkere Beeinflussung der Form zu erreichen, während die Ausscheidung weiter verzögert, die Keimzahl herabgesetzt und die Krystalle vergrössert wurden. In gleicher Weise wirkte Natriumchlorid; es bildeten sich Rhomboeder von durchschnittlich 50—60 μ.

Der Grund dafür, dass die von *Vater* beschriebenen Formen nicht gefunden wurden, ist in der Arbeitsweise zu suchen, denn ein nach seiner Vorschrift angestellter Verdunstungsversuch ergab sie. Hiernach ist ihr Ausbleiben bei unsern Versuchen offenbar durch die grössere Ausscheidungsgeschwindigkeit verursacht, denn sowohl aus *Vaters* wie aus eigenen Versuchen ergibt sich, dass ein Lösungsgenosse um so wirksamer ist, je langsamer sich die Krystallisation vollzieht. Eine Erklärung der Erscheinung ist nicht ohne weiteres zu geben. Auf langsamere Diffusion kann das Auftreten in einen Falle kaum zurückgeführt werden, da *Spangenberg*¹⁾ bei der Habitusbeeinflussung von Natriumchlorid durch Harnstoff gerade bei erhöhter Rührgeschwindigkeit einen stärkeren Effekt erhalten hat.

Kaliumsulfat: Das Salz wurde in der Konzentration 0,25 g-Äquivalent angewendet, mit der *Vater* die stärkste Wirkung festgestellt hatte.

Die ersten Krystallisationen mit diesem Lösungsgenossen lieferten kleine Kryställchen und sehr viel somatoide Formen, speziell massivere Sphärolithe, die sich von den oben erwähnten Scheiben durch das Fehlen einer sichtbaren inneren Struktur unterscheiden. Die Vermutung, dass dies auf geringe Verunreinigungen des Sulfats zurückzuführen sei, bestätigte sich, insofern Spuren von Eisen in dem verwendeten Salz nachgewiesen werden konnten und durch mehrmaliges Umkrystallisieren die Zahl der Sphärolithe abnahm, bis sie nach der 5. Krystallisation ganz ausblieben.

Die bei Zusatz von reinem Sulfat entstandenen Calcitkryställchen von durchschnittlich nur 10 μ zeigt deutlich die Beeinflussung der Form. Neben Kombinationen des Grundrhomboeders mit einem steilen Rhomboeder schienen auch Pinakoid und Skalenoeder vertreten zu sein; reine Grundrhomboeder waren nicht vorhanden.

Die Zahl der Kryställchen war sehr gross. In vier miteinander ziemlich vergleichbaren Versuchen einerseits mit reiner Lösung, andererseits bei Kaliumchlorid- und Kaliumsulfatzusatz wurden Auszählungen nach einer bestimmten Teilung des Objektträgers in je 25 Einzelbeobachtungen vorgenommen; bei den Versuchen mit Kaliumchlorid wurden die Individuen ohne Berücksichtigung der krystallographischen Differenzierung gezählt.

Tabelle 3

| Versuch Nr. | Konz. d. Lösungsgen. | Anfangskonzentr. | Ausscheid.-zeit | Endkonzentr. | Mittel von 25 Auszähl. | Indiv./cm ² |
|-------------|----------------------------|------------------|--------------------|--------------|------------------------|------------------------|
| 16 | — | 3,2 | 5 $\frac{1}{2}$ h | 1,3 | 21,76 | 44 |
| 23 | 2 n KCl | 3,02 | 21 $\frac{1}{2}$ h | 1,0 | 1,08 | 2,2 |
| 21 | n KCl | 2,1 | 29 h | 0,67 | 0,92 | 2 |
| 30 | 0,25 n $\frac{K_2SO_4}{2}$ | 2,82 | 67 h | 0,95 | 75,9 | 155 |

Aus diesen Daten geht hervor, dass die Zahl der Keime durch Kaliumchlorid stark vermindert, durch Kaliumsulfat bedeutend erhöht wird. Beide Salze verzögern in gleicher Weise die Krystallisation, und zwar Kaliumsulfat noch stärker als Kaliumchlorid. Das bedeutet, dass die Lösung mit stark vermehrter Keimbildung langsamer krystallisiert, durch das Sulfat also auch das Wachstum herabgesetzt wird.

¹⁾ Z. Kryst. 59, 382 (1924).

Bei der Beurteilung dieser Verhältnisse muss im Auge behalten werden, dass die benutzten Lösungsgeossen auch die Löslichkeit von Calciumcarbonat erhöhen.

Die Endkonzentration von 0,95 ($= 0,0063 \frac{\text{CaCO}_3}{2}$), die (bei Vers. 30) in Gegenwart von Kaliumsulfat erhalten wurde, fand sich in einer kaliumsulfathaltigen Bicarbonatlösung wieder, die $2\frac{1}{2}$ Wochen der freien Verdunstung ausgesetzt war, so dass sie wohl die Gleichgewichtskonzentration darstellt. Reine Calciumbicarbonatlösung wies bei 6 Versuchen die Endkonzentration $0,2 (= 0,00133 \frac{\text{CaCO}_3}{2})$ auf. Dies entspricht einem Befund von *Cameron* und *Seidell*¹⁾, nach dem die Löslichkeit von Calciumcarbonat, die unter dem Partialdruck der Luftkohlendensäure 0,0013-n. ist (bei 25°), durch Natriumsulfat kontinuierlich mit der Konzentration bis zu 0,0083 $\frac{\text{CaCO}_3}{2}$ in 0,1835-n. Lösung steigt, und in ca. n. Natriumchloridlösung ein Maximum von 0,0028-n. erreicht. Wir haben in n. Kaliumchloridlösung eine Erhöhung auf 0,0026-n. beobachtet. —

Als wir die Wirkung von Kaliumsulfat auch im Aragonitgebiet verfolgten, beobachteten wir neben den im Habitus beeinflussten Kryställchen auch längliche Formen, die wesentlich von den für Aragonit beschriebenen spiessigen Krystallen abwichen. Ihre Mitte war verdickt, aber deutlich in Fasern unterteilt, während die Enden garbenförmig aufgespalten waren. Aragonitnadeln, wie sie bei gleichen Bedingungen aus reiner Bicarbonatlösung erhalten worden waren, fehlten gänzlich. Es tritt also hier bereits eine Störung der Krystallisation auf, die über Habitusänderungen hinaus in das Gebiet somatoider Formbildung führt.

b) Wirkung von Salzen zweiwertiger Metalle.

In den besprochenen Fällen muss die Habitusbeeinflussung hauptsächlich auf das Anion zurückgeführt werden. Dass auch Kationen in gleicher Richtung wirken können, zeigte sich in einer anderen Versuchsreihe (s. u.), in welcher der Einfluss von Strontiumion, das in Form von Strontiumbicarbonat zugegen war, verfolgt wurde. Bei einem Verhältnis Sr:Ca = 1:2,4 schieden sich Kryställchen von ca. 40 μ ab, die von fünfseitigen Flächen begrenzt waren und als Kombinationen eines steilen Rhomboeders mit dem Grundrhomboeder, an denen noch skalenoedrische Kantenzuschärfungen auftraten, gedeutet werden konnten.

Genaue Bestimmungen liessen sich wegen der Kleinheit der Individuen nicht ausführen; ausserdem waren viele derselben trübe oder wiesen kleine Höhlungen und schieferige Flächen auf. Da überdies bisweilen nur sechsseitige Umrisse zu sehen waren, wurde vermutet, dass man es mit dem wasserhaltigen Calciumcarbonat zu tun hätte, doch sprach die Beständigkeit der Krystalle, die beim Erwärmen noch durchsichtig blieben, dagegen (s. u.). Krystalle des gleichen Typus entstanden auch mit Kobaltchlorid in einer Beobachtungsreihe, auf die noch zurückzukommen ist.

Da die Formbeeinflussung nur bei sehr kleinen Konzentrationen des Zusatzes auftrat, in denen Alkalichloride völlig unwirksam sind, und bei

¹⁾ *Abegg's Handb.* II, 2, S. 158.

den Versuchen mit Strontiumion überhaupt kein fremdes Anion eingeführt wurde, handelt es sich also offenbar tatsächlich um Kationenwirkungen.

Hiermit stimmen auch Beobachtungen überein, die nach einer rascher verlaufenden Abscheidungsmethode bei Anwesenheit geringer Mengen von Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} , Mg^{2+} und Pb^{2+} gemacht wurden.

Schälchen mit Bicarbonatlösung und den verschiedenen Zusätzen wurden unter einer Glocke um eine mit Ammoniak gefüllte Schale gestellt, womit die Abscheidung von Calciumcarbonat durch langsame Neutralisation herbeigeführt wurde. Die zusatzfreie Ca^{2+} -Lösung lieferte gut ausgebildete Rhomboeder, an der Oberfläche von durchschnittlich 24, am Boden von 9—12 μ . Unter der Wirkung von Co^{2+} , Ni^{2+} , Mn^{2+} bildeten sich flächenreichere Calcitkrystalle; Cu^{2+} veranlasste eine wesentlich stärkere Aggregation der Rhomboeder, Habitusänderung konnte aber ebensowenig wie bei Zn^{2+} und Pb^{2+} festgestellt werden. Überschritt man die kleinsten wirksamen Konzentrationen (z. B.) $\text{Co}^{2+}:\text{Ca}^{2+} = 1:530$, $\text{Ni}^{2+}:\text{Ca}^{2+} = 1:32$, so ging die Wirkung dieser Lösungsgenossen — wohl infolge anderer chemischer Vorgänge — über die einfache Habitusbeeinflussung hinaus und ist in anderem Zusammenhang noch zu betrachten.

4. Zur Frage der Modifikationsänderung durch Lösungsgenossen.

Ob Lösungsgenossen Calcit an Stelle von Aragonit entstehen lassen können, ist mehrfach untersucht worden.

Credner gab an, dass Calciumcarbonat bei Gegenwart von Strontiumcarbonat, Bleicarbonat, Calciumsulfat teilweise die Gestalt von Aragonit annimmt, doch konnte *Vater*, der seine Versuche mit Calciumsulfat wiederholte, stets nur Habitusbeeinflussungen feststellen und auch sonst nachweisen, dass früher als Aragonit beschriebene künstliche Produkte in Wirklichkeit Calcit waren.

Neuerdings haben sich *Cornu* sowie *Leitmeier*¹⁾ unter geologischen Gesichtspunkten mit der Frage beschäftigt. Der erstere erhielt bei Anwesenheit von Magnesiumsulfat Krystalle, die von *Vater* für Aragonit erklärt wurden. *Leitmeier*, der *Cornu*'s Versuche auch mit Magnesiumchlorid unter Berücksichtigung der Konzentration des Zusatzes und der Temperatur weiterführte, fand ebenfalls, dass diese Salze das Auftreten der rhombischen Phase bewirken: Auf Lösungen von Calciumbicarbonat mit Magnesiumsalzen, die dem langsamen Austritt von Kohlendioxyd überlassen wurden, entstanden Krystalldecken, in denen sich neben Calcit büschelförmige Aggregate und Nadelchen — ab und zu mit kristallographischen Begrenzungsformen — vorfanden. Es war aber eine gewisse Temperatur erforderlich, indem bei 2° kein Aragonit, bei 10° weniger als bei 20° erhalten wurde. Bei Konzentrationen unter einem gewissen Schwellenwert wurden nur Beeinflussungen des Habitus beobachtet.

Bei der Beurteilung dieser Versuche muss beachtet werden, dass die Krystallklassen nur auf Grund der sogenannten *Meigen*'schen Reaktion unterschieden werden konnten, da die geringe Grösse der Individuen und ihre Ausbildung in Nadelchen die optische Bestimmung ausschlossen und auch eine Trennung von den stets gleichzeitig gebildeten Calcitkrystallen nicht möglich war. Diese Reaktion liefert aber, wie später noch zu erörtern ist, kein einwandfreies Merkmal.

Wir wollen das Ergebnis der *Leitmeier*'schen Versuche nicht anzweifeln, haben selbst aber durch Magnesiumsalze weder bei Verdunstungsversuchen noch mit den von uns sonst benutzten Methoden

¹⁾ N. Jahrb. f. Min. 1910, 49. — Beilageband 40, 655 (1916).

der Zersetzung durch einen Luftstrom und der langsamen Neutralisation mit Ammoniak unzweifelhafte Aragonitkrystallisationen erzielt.

Bei kleinen Gehalten an Magnesiumchlorid war die Ausscheidungsgeschwindigkeit nicht verändert, doch traten von Anfang an neben Einzelrhomboedern viele Zwillinge auf und eine deutliche Neigung zur Aggregation von Individuen machte sich geltend, die überhaupt für Mg⁺⁺-Zusatz charakteristisch zu sein scheint. Bei allmählich gesteigertem Zusatz wurden die Formen mannigfaltiger, namentlich langgestreckte Kombinationen mit dem Rhomboeder waren häufig. Die Krystalle haften zum Teil — im Gegensatz zu sonst — fest am Glase und lösten sich auffallend langsam in verdünnter Salzsäure, so dass möglicherweise Dolomit anwesend war. Nadlige oder büschelige Formen haben wir nicht angetroffen, dagegen fiel uns auch die teilweise schlechte Ausbildung der Calcitkrystalle (besonders bei Sulfatzusatz) auf, die *Leitmeier* hervorhebt.

So leicht wie Änderungen des Habitus scheinen sich jedenfalls solche der Modifikationen nicht hervorrufen zu lassen, denn auch bei unseren anderen Versuchen mit mancherlei Lösungsgenossen haben wir nie eine Erweiterung des Gebietes der Aragonitbildung beobachtet.

Dies gilt auch für solche mit Sr⁺⁺-zusatz, bei dem *Credner* Aragonit erhalten haben wollte, was *Vater* wegen der Isomorphiebeziehungen für möglich hielt. Obwohl es sich in diesem Falle — eben wegen der Isomorphie — nicht um die Wirkung eines Lösungsgenossen im eigentlichen Sinne handelt, gehen wir doch mit Rücksicht auf den Zusammenhang, in welchem wir uns mit dem Gegenstand beschäftigt haben, auf die Beobachtungen von *Credner* ein.

Credner erhielt aus Lösungen, die er durch gleichzeitige Auflösung von Calciumcarbonat und Strontiumcarbonat unter Einleiten von Kohlendioxyd darstellte, je nach der Konzentration verschiedene Abscheidungen.

Aus der gesättigten Lösung schied sich „ein dichtes Gewirr von lauter prismatischen und spiessigen, sämtlich längsgestreiften Krystallen aus, welche zu radialstrahligen oder sternförmigen Gruppen zusammentreten.“ Aus der mit dem gleichen Volumen Calciumbicarbonat-lösung verdünnten Flüssigkeit erhielt er die gleichen Krystalle, „namentlich aber keilförmige Gestalten“. Daneben traten „gruppenweise Tausende von hanfkornähnlichen Krystallausscheidungen in dichtem Gewirr auf“, die *Credner* für Aragonite hielt. Wurde die zweite Lösung stark mit Wasser verdünnt, so schieden sich neben diesen noch „einzelne isoliert liegende sehr spitze Rhomboeder mit Pinakoid oder einem stumpfen Rhomboeder derselben Ordnung, also Kalkspatindividuen“ aus.

In anderen Versuchen wurde aus Mischungen von Calcium- und Strontiumlösung „neben hanfkornähnlichem, spiessigem und keilförmigem Aragonit auch rhomboedrischer Kalkspat ausgeschieden, und zwar desto mehr, je geringer der Zusatz von Strontianerde war.“ —

Wir wiederholten diese Versuche hauptsächlich, um unter möglichst einfachen Verhältnissen etwas über die Bildungsbedingungen der büschligen und sternförmigen Aragonite zu erfahren, und geben einige wieder, die bei 8—9° ausgeführt wurden, wo sich in einem Vergleichsversuch mit Sr⁺⁺-freier Ca⁺⁺-Lösung (Nr. 15) Calciumcarbonat in Grundrhomboedern von ca. 25 μ abschied.

0,0098-n. Sr(HCO₃)₂ und 0,0077-n. Ca(HCO₃)₂-Lösungen wurden in wechselndem Verhältnis gemischt. — Die mikroskopische Untersuchung wurde an der Abscheidung im Gefäss I, die Titration mit der Lösung in II vorgenommen.

Versuch 53: 5 cm³ Sr⁺⁺, 30 cm³ Ca⁺⁺-Lösung: 8°, 25 Blasen/Min. Im Bodenkörper und auf dem Objektträger grosse, gut ausgebildete Grundrhomboeder von durchschnittlich 50 μ in der Längsdiagonale, an den Kanten manchmal unscharf, die Polecken zuweilen schwach abgestumpft.

Versuch 54: 10 cm³ Sr⁺⁺, 25 cm³ Ca⁺⁺-Lösung: 8–9°. Grundrhomboeder wie bei 53, die Kanten noch unschärfer, die kleinen Abstumpfungen häufiger. Daneben einzelne Krystalle von 5-seitigen Flächen begrenzt.

Versuch 57: 15 cm³ Sr⁺⁺, 20 cm³ Ca⁺⁺-Lösung: 8°. Glitzernder krystalliner Beschlag, ausschliesslich aus flächenreichem Kalkspat bestehend.

Versuch 55: 20 cm³ Sr⁺⁺, 15 cm³ Ca⁺⁺-Lösung: 8–9°. Das Bild ist gegenüber den letzten Versuchen völlig verändert. Statt der vielflächigen Krystalle ein buntes Durcheinander von Scheiben, Büscheln und länglichen Krystallen, die Zahl der Individuen bedeutend vermehrt.

Die auftretenden Formen lassen sich nach Gestalt und Grösse in zwei Gruppen einteilen:

1. Längliche Gebilde, durchschnittlich 30 μ . Es sind Krystalle, von denen man meist nur eine helle, lang zugespitzte Fläche und zwei von dieser nach beiden Seiten abfallende dunkle Flächen sieht. Dies sind offenbar die „keilförmigen Krystalle“ *Credners*, die er wegen ihrer Ähnlichkeit mit den Aragoniten von *Uston*, *Heidelbach* usw. für Aragonit hielt und als „Kombination einer spitzen Pyramide mit spitzem Brachydoma und Pinakoid“ deutete. Die Flächen sind längsgestreift und scheinen aus Subindividuen zu bestehen. Auf einer der abfallenden Flächen sitzt häufig ein zweiter Krystall, oder es treten auch vier oder mehr Krystalle rosettenförmig zusammen. —

2. Gebilde von 10–20 μ , die wenig Ähnlichkeit mit Krystallen haben und sich durch Vielgestaltigkeit auszeichnen, indessen unter sich in Zusammenhang zu stehen scheinen und fast identisch sind mit solchen, die bei Zusatz von Kobalt-ion gefunden werden. Es sind darunter Individuen mit kaum aufgespalteten Enden, die in der Mitte eine Verdickung aufweisen, welche bei weiterer Zerfaserung nicht mehr hervortritt. Bei den wenig entwickelten Formen lassen sich die einzelnen Fasern deutlich unterscheiden, hernach breiten sie sich nicht nur in der Bildebene, sondern nach allen Seiten aus und man sieht bei grösserer Dichte nur ihre obersten Spitzen. Die büschligen Enden nähern sich bei starker Entfaltung mehr und mehr, bis sie schliesslich sich berühren und sphärolithische Bildungen geben, die deutlich als Endglieder einer Stufenfolge erscheinen; denn viele haben in der Mitte noch einen kleinen Einschnitt. Oft kommt auch nur eines der beiden Enden zur Entwicklung, wodurch knospen- bis blumenkohlartige Formen entstehen.

Credner hat offenbar dieselben Formen beobachtet. Er unterscheidet einerseits „hanfkornähnliche Spiesschen“ und „garbenförmige Büschel“, die er für Aragonit hält, ohne einen Beweis dafür bringen zu können, andererseits „kreisrunde, radialstrahlige Scheibchen“, die er als Calcit ansieht.

Der morphologische Zusammenhang, in den die beobachteten Produkte gebracht werden können, macht jedoch wahrscheinlich, dass die garbenförmigen Büschel und Scheiben nicht verschiedenen Modifikationen zuzuweisen, sondern als Glieder einer stetigen Entwicklungsreihe zu betrachten sind. Die Analogie zu den Formen, die durch Co⁺⁺-Zusatz erhalten werden, führt weiter zu der Ansicht, dass sie nicht in Beziehung zum Aragonit stehen, denn die Ursache, mit der das Auftreten von Aragonit bei Gegenwart von Sr⁺⁺ erklärt wird

— nämlich, dass Strontiumcarbonat rhombische Keime bildet, auf denen das isomorphe Calciumcarbonat weiterwächst — fällt weg für $\text{Co}^{..}$ -Zusatz, da unseres Wissens Kobaltcarbonat nur als hexagonal-rhomboedrischer Kobaltspat oder als Hydrat krystallisiert. — Die von *Credner* als Aragonit angesprochenen keilförmigen Krystalle (Versuch 55) halten wir für Strontiumcarbonat auf Grund der folgenden Überschlagsrechnung über die ausgeschiedenen Mengen.

Aus der Anfangs- und Endkonzentration der Lösung berechnet sich die ausgeschiedene Menge von Calciumcarbonat für 15 cm^3 zu:

$$\frac{n}{150} \times 0,05 \times 15 - \frac{n}{150} \times 0,5 \times 15 = \frac{A}{200} \text{ g}$$

(n = Anzahl der für 3 cm^3 verbrauchten cm^3 0,02-n. HCl).

| Vers.-Nr. | 53 | 54 | 57 | 55 | 15 |
|---|--------|---------|---------|----------|-------|
| Äquiv.-Verh. } Sr $^{..}$: Ca $^{..}$ } | 1 : 11 | 1 : 4,5 | 1 : 2,4 | 1 : 1,35 | 0 : 1 |
| Δ | 1,75 | 1,58 | 1,27 | 1,22 | 1,35 |
| Ca $^{..}$ \times 200 | 2,52 | 1,9 | 1,5 | 1,14 | 3,2 |

Die letzte Reihe enthält die mit 200 multiplizierte Menge Calciumcarbonat in 15 cm^3 in gr. Man sieht, dass bei Vers. 55 mehr Carbonat ausgeschieden wurde, als Calciumcarbonat vorhanden war. Es muss also auch Strontiumcarbonat auskrystallisiert sein. Nimmt man die gesamte ausgeschiedene Menge als Calciumcarbonat an, so macht die wirklich vorhandene Menge 93% davon aus. Berücksichtigt man noch die Löslichkeit von Calciumcarbonat, so können 77,05% der Gesamtkrystallisation als Calciumcarbonat ausgeschieden werden; dabei ist nicht in Betracht gezogen, dass der Gesamtmenge auch Strontiumcarbonat beigemischt ist und die Löslichkeit von Calciumcarbonat durch Strontiumcarbonat erniedrigt wird; beide Fehler liegen indessen in entgegengesetzter Richtung. So können ca. 23% der Krystallisation als Strontiumcarbonat betrachtet werden. Bei den Versuchen 53, 54 und 57 ist eine Ausscheidung von Strontiumcarbonat nicht ausgeschlossen, aber nicht, wie bei 55, notwendig, da genügend Calciumcarbonat vorhanden ist. Versuch 55 war der einzige, bei welchem die länglichen, keilförmigen Krystalle auftraten. Aus 25 Auszählungen ergab sich, dass sie 19,5% aller Individuen ausmachen. Da sie grösser sind, als die garbenförmigen Büschel, könnte man wohl annehmen, dass sie den Betrag von 23% Strontiumcarbonat decken. —

Die Wirkung, die Strontiumbicarbonat als Lösungsgenosse auf die Krystallisationsgeschwindigkeit und Keimzahl ausübt, schliesst sich derjenigen von Kaliumchlorid und Kaliumsulfat an. Die Ausscheidungsgeschwindigkeit ist verzögert; die Konzentrations-Zeitkurven verlaufen mit zunehmendem Sr $^{..}$ -Gehalt etwas flacher, doch ist der Effekt nicht sehr ausgesprochen. Die Keimzahl ist herabgesetzt, wie sich aus Auszählungen ergibt.

Bei Versuch 55 wurde, ebenso wie bei anderen Versuchen, auch ermittelt, wie sich die Gesamtzahl der Individuen auf die verschiedenen Typen somatoider Formen, deren sich sieben leicht abgrenzen liessen, verteilt. Die Resultate sollen

nicht angeführt werden, da sich die Erwartung, auf Grund solchen statistischen Materials Beziehungen zwischen beeinflussten und nicht beeinflussten Individuen aufzufinden, nicht erfüllte.

Tabelle 4

| Vers.-No. | Mittel von 25 Auszahlungen | Individuen pro cm ² | Äquiv.-Verh. Sr.:Ca |
|-----------|-------------------------------|-----------------------------------|------------------------|
| 15 | 8,4 | 171 | 0 : 1 |
| 53 | 4,92 | 100 | 1 : 11 |
| 54 | 3,08 | 63 | 1 : 4,5 |
| 57 | 2,52 | 51 | 1 : 2,4 |
| 55 | 19,12 | 899 | 1 : 1.35 |

Aus der Tabelle ergibt sich sehr deutlich, dass mit zunehmendem Sr.-Gehalt der stetigen Formänderung der Krystalle eine stetige Abnahme der Keimzahl parallel geht, während der sprunghafte Übergang zu ganz anderen Individuen bei einer Konzentration der Lösungsgenossen, die zu teilweiser Ausscheidung desselben führen muss, von einem plötzlichen Anstieg der Keimzahl begleitet ist.

Wir können somit aus eigener Beobachtung nicht bestätigen, dass durch Lösungsgenossen Aragonit statt Calcit zur Ausscheidung gebracht werden kann. Sehen wir das Auftreten von Aragonit unter dem Einfluss von Magnesiumsalzen nach den Cornu-Leitmeier'schen Versuchen als erwiesen an, so ist im Rahmen unserer Untersuchungen von Interesse, dass für die Änderung der Modifikation und des Habitus bei sonst vergleichbaren Bedingungen zwei Schwellen für die wirksamen Mengen des gleichen Lösungsgenossen bestehen. Bei kleinem Gehalt wird nur der Habitus, bei höherem die Krystallklasse beeinflusst, so dass in dem letzteren Effekt eine Steigerung des ersteren gesehen werden kann.

Dagegen beobachteten wir häufig, dass Farbstoffzusätze sehr ausgesprochen die Bildung von Aragonit unterdrückten und Calcit entstehen liessen, wo aus reiner Lösung jener sich bildete. — Näheres hierüber findet sich in der folgenden Abhandlung.

5. Bildung von hydratisiertem Calciumcarbonat durch Lösungsgenossen.

Die bisher beschriebenen Beeinflussungen beschränken sich, soweit man von den zu somatoiden Formen führenden stärkeren Störungen absieht, darauf, dass an den hexagonal-rhomboedrischen Calciumcarbonat-krystallen neue Flächen angelegt werden und eventuell die Ausbildung der instabilen rhombischen Gitteranordnung begünstigt wird. Auf eine hierüber hinausgehende Wirkung stossen wir im folgenden mit der Tatsache, dass eine Anzahl von Lösungsgenossen die Ausscheidung von monoklinem wasserhaltigen Calciumcarbonat auslösen, also ein neues Gitter unter Eintritt von Wassermolekeln verursachen.

Krystalle von hydratisiertem Calciumcarbonat sind von älteren Forschern mehrfach beobachtet worden. Eine kurze Übersicht über die Bedingungen, unter denen dies geschah, ist mit Rücksicht auf unsere Versuche angezeigt.

In den meisten Fällen wurden sie erhalten, wenn sich Calciumcarbonat aus Lösungen, die Fremdstoffe enthielten, abschied. Nur *Rose* sowie *Pelouze* geben an, sie aus zusatzfreiem Kalkwasser durch Luftzutritt bzw. Einleiten von Kohlendioxyd gewonnen zu haben; uns selbst ist es nicht gelungen, sie auf diese Weise darzustellen. Nach *Daniel*, *Becquerel*, *Pelouze* bildet sich Hydrat beim Einleiten von Kohlendioxyd in Zuckerkalklösung, auch auf Zusatz von Gummi, Stärke, Milchzucker scheidet es sich aus Kalklösungen aus. — *Roth* und *Hunt* erhielten es bei Fällung von Calciumchlorid mit Alkalicarbonat in Gegenwart von Magnesiumsalz. Dass die Anwesenheit des letzteren dabei wesentlich war, lassen neuere Versuche von *Vetter* vermuten, bei denen aus Mg^{++} -haltigen Calciumbicarbonatlösungen krystallisiertes Hydrat erhalten wurde, — eine Bildungsweise, die die unten folgenden Beobachtungen ergänzt. Im Hinblick auf letztere ist auch von Interesse, dass *Salm-Horstmar* Hydratkrystalle in einem Pumpenrohr auffand, die 3,3% „zufällige“ Beimengungen von Cu^{++} , Mn^{++} , SiO_2 enthielten.

Nach *Biedermann* scheiden sich Hydratkrystalle auf frischen Krebs- und Hummerpanzern und aus Muschelblut aus, jedoch nur in den kalten Jahreszeiten; bei höherer Temperatur entstehen „massenhaft sehr kleine doppelbrechende sphärische Gebilde von länglich hantel- oder biskuitförmiger Gestalt“.

Am eingehendsten hat *Bütschli* die Bildung und Zersetzung von hydratisiertem Calciumcarbonat in seiner grossen Arbeit „über die organischen Kalkgebilde“ (1908) untersucht¹⁾. Er verglich die Krystalle aus Krebs- und Muschelblut usw. mit den nach *Pelouze* erhaltenen und fand, dass Hühnereweiss günstig auf die Bildung und Haltbarkeit des Hydrates wirkt; weiter beschrieb er vor allem auch ausführlich die mannigfaltigen Ausbildungsformen der monoklinen Krystalle, für die er die Zusammensetzung $CaCO_3 + 6H_2O$ feststellte, im Gegensatz zu älteren Angaben, die meist die Formel $CaCO_3 + 5H_2O$ enthalten²⁾.

Unsere Versuche gingen von der Beobachtung³⁾ aus, dass Kobalt- und Nickelsalze bei tieferen Temperaturen die Calcitbildung zugunsten der Entstehung von Hydratkrystallen auffallend unterdrücken. Bei weiterer Verfolgung dieses Effektes zeigte sich, dass — ebenso wie nach den oben erwähnten Versuchen Mg^{++} — auch Zn^{++} und Cu^{++} diese Fähigkeit haben, während sie sich bei Mn^{++} und Pb^{++} nicht feststellen liess. — Die Kationen wurden in Gestalt von Chloriden (bzw. Nitraten) zugeführt.

Aus Messungen, von deren Wiedergabe wir absehen, ergab sich, dass die wirksamen Lösungsgenossen eine bedeutende Verzögerung und Verlangsamung der Ausscheidung von Calciumcarbonat verursachen.

Die Kurven, die den Verlauf darstellen, gehen bei Cu^{++} , das in dem untersuchten Gebiet immer Hydratbildung auslöste, für verschiedene Konzentrationen ziemlich parallel oder fallen zusammen. Bei Zn^{++}

¹⁾ Abh. d. Ges. d. W. Göttingen 6, 3 (1908). — Dasselbst auch eine vollständige Übersicht über die ältere Literatur.

²⁾ Die Frage der tatsächlichen Zusammensetzung, sowie die weitere, ob etwa mehrere Hydrate existieren, ist von uns nicht verfolgt worden, da für uns die Tatsache genügt, dass überhaupt wasserhaltiges krystallisiertes Calciumcarbonat sich bilden kann.

³⁾ *F. Adam*, Diss. Bern 1922. — Die Ergebnisse dieser Arbeit werden demnächst in anderem Zusammenhange mitgeteilt.

divergieren sie schon mehr, und die Krystallisationsprodukte sind dementsprechend nicht überall gleich. —

Besonders lehrreich waren die Versuche mit wechselnden Mengen von Co^{++} , die stark voneinander abweichende Abscheidungsgeschwindigkeiten und — in unverkennbarer Beziehung hierzu — ganz verschiedene Abscheidungsformen veranlassen. Während nämlich Cu^{++} und Zn^{++} schon bei den kleinsten wirksamen Konzentrationen Hydratbildung verursachen, fällt in das bei Co^{++} untersuchte Gebiet der Übergang von der Calcit- zur Hydratkrystallisation und das Bildungsgebiet somatoider Formen. —

Bei geringem Co^{++} -Zusatz ($\text{Co}^{++}:\text{Ca}^{++} = 1:\text{ca. } 250$) wird die Ausscheidung wenig gehemmt und nur der Habitus der Calcitkrystalle beeinflusst; das gleichzeitige Auftreten von Grundrhoemboedern und Kombinationen desselben mit nur kleinen abstumpften Flächen zeigt, dass wir an der Schwelle der Einwirkung sind. Vermehrter Zusatz begünstigt — wie bei Kaliumsulfat — die Ausbildung von Kombinationsformen, so dass bei dem Verhältnis $\text{Co}^{++}:\text{Ca}^{++} = 1:\text{ca. } 150$ keine reinen Grundrhoemboeder mehr erscheinen. Bei noch weiterer Steigerung des Zusatzes tritt Neigung zur Aggregation hervor; die Krystalle sind nicht mehr scharf ausgebildet, werden kleiner und zahlreicher und verlieren immer mehr das Aussehen krystalliner Körper, bis schliesslich Formen auftreten, die überhaupt kaum noch einen Zusammenhang mit Krystallen erkennen lassen. Die zunehmende Verkümmernng bedeutet, dass das Wachstum von Calcit gehemmt wird; infolgedessen wird auch Calciumcarbonat, obwohl sich zunächst mehr Keime bilden, doch im ganzen langsamer ausgeschieden als bei geringerem Zusatz. Schliesslich kann es zu starker Übersättigung kommen, die z. B. bei einem Versuch mit $\text{Co}^{++}:\text{Ca}^{++} = 1:26$ so beträchtlich geworden war, dass sich nach 9 Stunden überhaupt noch keine Abscheidung zeigte. — Durch zufällige äussere Störungen kann in solchen Fällen eine spontane Ausscheidung eintreten. So lieferte z. B. ein Versuch bei der Probenahme für die Titration plötzlich in grosser Zahl kleine strahlige Gebilde von Calciumcarbonat. — Bei noch höherer Co^{++} -Konzentration werden schliesslich Hydratkrystalle, die unter Umständen durch schwachrötliche Färbung einen Gehalt an Co^{++} verraten, oder Zerfallsprodukte von solchen, die durch ihre spezifische Form ebenfalls die Anwesenheit des Fremdstoffs erkennen lassen (s. u.), erhalten, wobei die Kurven für die Ausscheidungsgeschwindigkeit immer sehr flach verlaufen.

Versuche bei 22° haben nie zu Hydratkrystallen geführt. Die hier auftretenden Sphärolithe und sonstigen inhomogenen Gebilde sind aber als Zerfalls- bzw. Umwandlungsprodukte von solchen anzusehen.

In einigen Fällen entstanden kleine Kugeln mit einem rissigen Häutchen an der Oberfläche. Sie wurden ähnlich, aber viel grösser, auch bei Versuchen mit verhältnismässig hohem Ni^{++} -Zusatz bei 50° erhalten und stellten Bläschen dar, die beim Trocknen zerplatzen. Die feinen Häutchen dieser Gebilde bestehen jedenfalls aus kolloiden basischen Salzen und lassen eine der Richtungen erkennen, aus welcher Störungsfaktoren der Krystallisation kommen können. —

Cu^{++} -Zusatz führt, wie erwähnt, zu einheitlicheren Erscheinungen, insofern in einem weiten Konzentrationsgebiet immer Hydratkrystalle auftreten. Auch hier wird etwas von dem Fremdstoff in den Krystallbau aufgenommen, denn in Fällen, wo sich anfänglich eine Trübung der Flüssigkeit zeigte, war diese nach der Bildung der Hydratkrystalle verschwunden, die ihrerseits oft einen schwach bläulichen Ton aufwiesen. Zu dieser Beobachtung stimmt auch die oben angeführte von

Salm-Horstmar, der in den Hydratkrystallen aus einem Pumpenrohr Cu^{++} fand, das also wohl kein ganz „zufälliger“ Bestandteil war. Wo zunächst eine feine Suspension auftrat, pflegten sich mehr Hydratkrystalle zu bilden, als wenn die Lösung klar blieb.

Weniger wirksam ist Zn^{++} . Bei geringem Gehalt daran konnten nie klare Hydratkrystalle gefasst werden; dass solche aber primär entstehen können, bewiesen eigentümliche disperse Abscheidungen, die deutlich erkennen liessen, dass sie aus ihnen hervorgegangen waren. Die ersten beständigen Hydratkrystalle entstanden bei $\text{Zn}^{++}:\text{Ca}^{++} = 1:27$, doch schien ihre Bildung noch mehr von Zufälligkeiten abzuhängen, als wenn Kupfersalz als Lösungsgenosse wirkte. —

Zum Vergleich mit den Krystallen aus metallsalzhaltigen Lösungen haben wir das Hydrat nach der Methode von *Pelouze* aus Zuckerkalk hergestellt.

Eine konzentrierte Lösung von 250 gr Zucker, 60 gr Calciumoxyd, 720 gr Wasser gab nach Verdünnen auf das doppelte Volumen beim Einleiten von Kohlendioxyd bei 10° einen amorphen Niederschlag, der sich langsam in Hydratkrystalle umwandelte. Zuweilen hielt er sich aber bei 10° sehr lange und ging nur in ein feines, aus runden und ovalen Körnchen bestehendes Pulver über. Durch Impfen der gallertartigen Ausscheidung mit krystallisiertem Hydrat konnte aber fast immer eine schöne Krystallisation erzielt werden. —

Der Habitus der nach den verschiedenen Methoden erhaltenen Hydratkrystalle bot ein reichhaltiges Bild. In allen Krystallisationen waren 6-, 7- und 8-seitige tafelige Krystalle anzutreffen; die Zuckerkalkausscheidung bestand fast ausschliesslich aus solchen, bei Cu^{++} - und besonders Zn^{++} -zusatz bildeten sich daneben klare, flächenreiche Individuen.

Im allgemeinen wurden die Krystalle an der Luft rasch undurchsichtig und zerfielen in ein kreydiges Pulver. Bei den mit Co^{++} -, Cu^{++} - und Zn^{++} -zusatz hergestellten erfolgte der Zerfall bei Zimmertemperatur nicht so rasch, so dass sie optisch untersucht werden konnten. Die tafelligen Krystalle gaben im polarisierten Licht das Bild eines negativen Krystalls (Hyperbel mit sehr kleinem Achsenwinkel). —

Ihre Löslichkeit ist grösser als die des Calcits. Wir haben sie für Krystalle aus Zuckerkalklösung nach der Leitfähigkeitsmethode zu bestimmen versucht, stiessen dabei aber auf verschiedene Komplikationen, vor allem dadurch, dass die Hydratkrystalle Fremdstoffe aufnehmen, die bei ihrer Umwandlung unter Umständen abgegeben werden und die Leitfähigkeit der Lösung vermehren. Immerhin konnte mit Sicherheit festgestellt werden, dass die Löslichkeit des krystallisierten Hydrats nicht nur grösser als die des Calcits, sondern auch als die des Aragonits ist.

Auf den Zerfall von Hydratkrystallen und seine morphologischen Folgeerscheinungen kommen wir in der 4. Abhandlung zurück.

Zusammengefasst ist für die Beziehungen zu den anderen hier verfolgten Erscheinungen wichtig, dass *Lösungsgenossen, die bei geringer*

Konzentration einen Wechsel des Habitus oder der Modifikation verursachen, bei höherer die Hydratkrystallbildung veranlassen können, in kleinem Betrage in die Krystalle übergehen und für ihre Stabilität bestimmend sind.

Letzteres stimmt überein mit Beobachtungen *Bütschli's* über die Wirkung organischer Stoffe, nach denen z. B. Eiweiss das Hydrat so weit beständig machen konnte, dass es bei 17° noch nach 10 Tagen unzersetzt war.

6. Der Mechanismus der Habitus- und Modifikationsbeeinflussung durch Lösungsgenossen.

Im Zusammenhang mit der vorliegenden orientierenden Untersuchung kann eine Erörterung des Mechanismus der beobachteten Eingriffe in die Calciumcarbonat-krystallisation nur die Bedeutung eines Versuchs haben, sich Rechenschaft zu geben, wo deren Ausgangs- und Angriffspunkte zu suchen sind. In eine allgemeine Diskussion über die Ursache der Wirkung von Lösungsgenossen einzutreten kann um so weniger die Absicht sein, als die betrachteten Erscheinungen nur ein Spezialproblem innerhalb des sehr viel umfassenderen der Krystallentwicklung überhaupt betreffen. Indessen stehen sich die experimentellen Bedingungen der Habitusbeeinflussung, Modifikationsänderung und Hydratkrystallbildung nach unseren Beobachtungen so nahe und stellen sich so deutlich als eine gradweise Steigerung der Einwirkung dar; dass eine innere Beziehung erwartet und nach einem einheitlichen Gesichtspunkt für die Zusammenfassung der bisherigen Ergebnisse gesucht werden darf. Da sich die tiefergreifenden, zu den somatoiden Formen führenden Störungen unter wenig veränderten Verhältnissen geltend machen, muss ein solcher auch zum Verständnis dieser vorzudringen ermöglichen.

Zu diesem Zweck wird man sich in Erinnerung zu rufen haben, welche Faktoren sonst zur Erklärung zunächst der Habitusentwicklung herangezogen wurden. Denn wenn man auch die Habitus- und Modifikationsänderungen der beschriebenen Art zusammen als die niedrigsten Grade der Krystallisationsstörung durch Fremdstoffen ansehen kann, so besteht zwischen beiden doch der tiefgehende Unterschied, dass bei ersteren der Elementarkörper unverändert bleibt, während bei letzteren die Massenpunkte in Systeme mit anderer Gitterenergie geordnet werden.

Nach *Bravais* ist der Habitus eine Funktion der Krystallstruktur: Flächen grösster Netzdichte bilden sich am leichtesten. Diese Regel wurde schon von *Sohnke* im Anschluss an den Gedanken von *Curie*, dass die Krystallform aus der einem Minimum zustrebenden Oberflächenenergie resultiere, auf einen Zusammenhang zwischen Netzdichte und Oberflächenspannung zurückzuführen versucht. *Wulff*¹⁾ hat dann zuerst betont, dass die Frage des Krystallhabitus eine Frage der

¹⁾ Z. Kryst. 34, 513 (1901).

Wachstumsgeschwindigkeit der verschiedenen Flächen ist, und die Ursache ihrer Verschiedenheit — gleichfalls der Auffassung von *Curie* folgend — zu der Oberflächenspannung und diese wiederum zu der Netzdichte in Beziehung gesetzt. Als Versuch, diese Annahme mit der anderen sehr verbreiteten zu verbinden, dass verschiedenwertige Flächen verschieden löslich sind, kann die Anschauung von *Marc und Ritzel*¹⁾ gelten, nach der ein Krystall in seiner Lösung die Gleichgewichtsform annimmt, die sich aus den entgegengerichteten Tendenzen ergibt, die gesamte Oberflächenenergie auf ein Minimum zu reduzieren und die Löslichkeitsdifferenzen verschiedener Flächen auszugleichen.

Die angeführten Ansichten werden gegenwärtig aus theoretischen und experimentellen Gründen ziemlich allgemein abgelehnt. Könnte man in ihnen nach Anhaltspunkten für das Verständnis der uns interessierenden Vorgänge suchen, so würde es naheliegen, für die durch Lösungsgenossen bedingten Formänderungen an eine Beeinflussung der Grenzflächenspannung einzelner Flächen gegen die Lösung zu denken. Aber ebensowenig als sich Unterschiede in der Löslichkeit verschiedenwertiger Flächen haben nachweisen lassen, kann die Oberflächenenergie, wie *Valeton*²⁾ unter Hinweis auf Bemerkungen von *Gibbs* betont hat, ausser bei sehr kleinen Krystallen, einen formbestimmenden Einfluss haben, da sich ihre Rolle auf eine Korrektur zum Werte des thermodynamischen Potentials beschränkt, die bei Krystallen von sichtbaren Dimensionen keine Bedeutung mehr hat.

Am häufigsten ist zur Deutung der betrachteten Vorgänge die *Nernst'sche* Diffusionstheorie herangezogen worden.

Sie nimmt bekanntlich an, dass bei allen heterogenen Reaktionen, mit Einschluss des Krystallwachstums, die Reaktion an der Oberfläche selbst unendlich schnell verläuft und der Vorgang lediglich von der Diffusion beherrscht ist. Man erhält dann für die Wachstumsgeschwindigkeit die Gleichung

$$\frac{\partial x}{\partial t} = \frac{D}{s} (C_2 - C_1)$$

worin D die Diffusionskonstante, s die Dicke der am Krystall haftenden Diffusionsschicht, C_1 die Sättigungskonzentration, C_2 die jeweilige Konzentration der Lösung ist. Als Ursache des verschiedenen Flächenwachstums würde nach ihr entweder eine für die einzelnen Flächen verschiedene Sättigungskonzentration in Frage kommen, die nicht vorhanden ist, oder aber eine verschiedene Dicke der Diffusionsschicht.

Zu den Bedenken gegen diese Theorie, die sich namentlich darauf richten, dass die Rechnung eine ganz unwahrscheinlich hohe Dicke der Diffusionsschicht ergibt³⁾, hat kürzlich *Spangenberg*⁴⁾ den experimentellen Einwand gefügt, dass Übergangsschichten von den berechneten Dimensionen mikroskopisch sichtbar sein müssten, was nicht der Fall ist. Die Ursache der Habitusbeeinflussung kann daher auch nicht, wie sonst für denkbar zu halten gewesen wäre, in einer Veränderung der haftenden Schicht durch die anwesenden Lösungsgenossen gesucht werden.

¹⁾ Z. physikal. Ch. **76**, 584 (1911).

²⁾ Ber. Sächs. Ges. d. W. Leipzig **67**, 1 (1915).

³⁾ *Berthoud*, J. chim. phys. **10**, 634 (1912).

⁴⁾ Z. Kryst. **59**, 383 (1924).

Im Gegensatz zu den früheren Erklärungsversuchen, die allein den Krystall ins Auge fassen, hat neuerdings *Valeton*¹⁾ das Problem der Krystallentwicklung auf Grund der Voraussetzung, dass das Gleichgewicht zwischen Krystall und Lösung nicht statischer, sondern dynamischer Natur ist, ausführlich behandelt. Seine Betrachtungsweise, die in dem Phänomen innere und äussere Faktoren miteinander verknüpft sieht, gibt, wie wir glauben, die Richtung an, in der eine Deutung auch der uns beschäftigenden Erscheinungen gefunden werden kann.

Nach ihr ist die verschiedene Flächenentwicklung — unabhängig von der Frage nach ihrer Ursache — durch verschiedene Wachstumsgeschwindigkeiten bedingt; nach dem „Überlagerungsprinzip“ bleiben an einem Krystallendkörper nur langsam wachsende Flächen übrig. Wenn daher durch Lösungsgenossen neue Flächen auftreten, so heisst dies, dass die relativen Wachstumsgeschwindigkeiten verändert wurden, und eine vorher virtuelle Fläche mit reellen Flächen zum Schnitt kommt, den Krystall „anschleift“.

Für die relative Verschiebungsgeschwindigkeit lässt sich die Formel

$$G = \frac{k \cdot K}{k + K} (C_2 - C_1)$$

ableiten, in der k eine von der Natur der Krystallfläche abhängige charakteristische Konstante, K der Diffusionskoeffizient für den gelösten Stoff, $(C_2 - C_1)$ die Übersättigung ist. Die Formel trägt also dem Ineinandergreifen innerer und äusserer Faktoren Rechnung. Bei gleicher Übersättigung kann daher die Angriffsstelle des Lösungsgenossen am Krystall — Änderung von k — oder in der Lösung — Änderung von K — liegen.

Zur Erläuterung der Bedeutung von k kann die Erklärung dienen, die *Valeton*²⁾ im Anschluss an die Theorie der Ionengitter in einer früheren Abhandlung von der bekannten Habitusbeeinflussung von Natriumchlorid gegeben hat, das bei Gegenwart von Harnstoff statt des Würfels das Oktaeder als Endkörper liefert. Danach hängt die W. G. von der elektrostatischen Besetzung der Gitterebenen ab. Die Oktaederfläche wird von einheitlich geladenen Massenpunkten (Cl^- oder Na^+) gebildet; sie übt daher auf die Ionen in der Lösung eine stärkere Anziehung aus und wird daher schneller wachsen als die Würfelfläche, in der beide Ionen schachbrettartig angeordnet sind. Sind nun Lösungsgenossen vorhanden, die mit einer der Ionenarten Komplexionen bilden, oder von ihr stärker adsorbiert werden, so wird eine solche Fläche „abgeschirmt“ und im Wachstum gebremst, so dass sie zur Entwicklung kommt.

Zur Deutung der Wachstumsverhältnisse von Calciumcarbonat lässt sich diese einfache, zunächst scheinbar einleuchtende Vorstellung schon aus dem Grunde nicht so leicht anwenden, weil sich die Massenverteilung im Calcitgitter beträchtlich kompliziert, wie z. B. die Übersichten über die Anordnung der Baugruppen in den Flächen verschiedener Rhomboeder erkennen lassen, die *Schiebold*³⁾ gegeben hat. Infolge-

¹⁾ Z. Kryst. **59**, 135, 335 (1924); **60**, 1 (1924).

²⁾ Physik. Z. **21**, 606 (1920).

³⁾ Diss. Leipzig 1922.

dessen würde es wahrscheinlich überhaupt nicht zulässig sein, nur die äussersten Gitterebenen mit ihrer elektrostatischen Besetzung zu betrachten, sondern es müsste die Tiefenwirkung berücksichtigt werden, die nach *Niggli*¹⁾ von der „inneren Übergangsschicht“ bestimmt wird und vielleicht vollständig in den Vordergrund tritt.

Abgesehen hiervon aber hat *Spangenberg*²⁾ gezeigt, dass die *Valeton*-sche Auffassung, die nur die elektrostatischen Verhältnisse am Kristall berücksichtigt, schon für den einfachen Fall von Natriumchlorid den experimentellen Ergebnissen über das Verhältnis der W. G. der Flächen nicht gerecht wird.

Spangenberg hat daher eine andere kinetische Auffassung entwickelt, die vor allem den elektrostatischen Verhältnissen in der Lösung Rechnung tragen soll. Seine sehr bemerkenswerten Ausführungen lassen sich nicht ohne weiteres auf die Calciumcarbonat-Krystallisation bei unseren Versuchen übertragen, da die Kenntnis wesentlicher Voraussetzungen fehlt; die Prüfung der Theorie lag auch nicht in der Absicht dieser Untersuchung. Wir folgen ihm jedoch darin, dass wir den Ausgangspunkt der Habitusbeeinflussung in die Lösung verlegen, wenn auch vielleicht keine einheitliche Ursache angenommen werden darf. Das Bild, das wir uns zu machen suchen, kann daher nur ganz allgemein gehalten sein und soll lediglich dem Zwecke dienen, die verschiedenartigen Erscheinungen in einen gemeinsamen Unriss zu bringen und spezielleren Betrachtungen Raum lassen, die erst nach Beibringung weiterer experimenteller Einzelheiten berechtigt sein würden. Von den mitgeteilten Beobachtungen müssen vor allem die folgenden darin untergebracht werden:

1. Der gemeinsame Effekt der Lösungsgenossen auf den verschiedenen Stufen besteht in der Hervorbringung instabilerer Anordnungen. — Wenn sich dem Grundrhomboeder des Calcits mit wachsender Konzentration des Fremdstoffes ein immer steileres negatives Rhomboeder zugesellt, so bedeutet das, dass die Massenpunkte in den neu hinzutretenden Flächen in immer weiteren Maschen angeordnet sind. Der geringeren Netzdichte entspricht aber eine weniger starke Bindung durch Restvalenzen; die Energie der Fläche, die sich nach der Lösung hin auswirkt, ist also verändert. — Aragonit besitzt als instabile Phase geringere Gitterenergie und in den Hydratkrystallen ist Calciumcarbonat erst recht weniger fest gegenseitig gebunden.

2. Das Auftreten der instabileren Formen geht mit verlangsamer Abscheidung einher, mit andern Worten, die Formbeeinflussung erfolgt unter Bedingungen, bei denen sich das Ausscheidbare weniger leicht zum Gitter ordnet, denn Calcit ist in Lösung von Kaliumchlorid und Kaliumsulfat, die seinen Habitus ändern, Aragonit

¹⁾ Z. anorg. Ch. **110**, 58 (1920).

²⁾ Z. Kryst. **59**, 383 (1924).

sowie das Hydrat schon an sich leichter löslich. — Andererseits befördert Temperaturerhöhung die Aragonitbildung, während gewisse Zusätze (Farbstoffe) sie erschweren oder unterdrücken. —

Gemäss der dynamischen Auffassung des Gleichgewichts ist für die Bildung einer bestimmten krystallinen Form erforderlich, dass ein bestimmter Bruchteil von Ionen festgehalten wird. Dieser hängt ab von der Zahl, in der sie vorhanden sind, und der Energie, die sie abgeben können. Die Verlangsamung der Abscheidung, d. h. die Verminderung der in der Zeiteinheit angelagerten Ionen kann also durch Herabsetzung der Zahl anlagerungsfähiger Ionen oder Änderung ihrer Energie bedingt sein.

Bei der Habitusänderung des Calcits handelt es sich um eine relativ stärkere Verminderung der W. G. der weitmaschigeren Flächen. Zur Entwicklung von Flächen mit verschiedenen Gitterkonstanten müssen die Ionen jedenfalls verschiedene Energie haben, die vom Gesamtenergieinhalt der Ionen in der Lösung und damit ausser von einer inneren Konstante von ihrer äusseren kinetischen Energie gegeben ist. Die Wahrscheinlichkeit der Ausbildung einer bestimmten Fläche wird also auch von der letzteren abhängig und ist für eine gewisse mittlere Geschwindigkeit am grössten, mit andern Worten, die Konstante k in der oben angeführten Formel von *Valeton* wird von der kinetischen Energie des Ions in der Lösung mitbestimmt. Beeinflussungen der letzteren müssen sich also in einer Veränderung der Verschiebungsgeschwindigkeit der Flächen äussern.

Ionengeschwindigkeiten werden nun zunächst durch die Temperatur verändert und in der Tat sind Habitusbeeinflussungen durch Temperaturänderungen bekannt und von uns zwar nicht für Calciumcarbonat, aber für Calciumsulfat beobachtet worden.

Der Einfluss von Lösungsgenossen kann unter denselben Gesichtspunkt gestellt werden, wenn eine Komplexbildung Ionen von geringerer Beweglichkeit liefert, oder in anderen Fällen schon darauf zurückgeführt werden, dass Fremdionen die Beweglichkeit der übrigen Ionen nach dem *Maxwell'schen* Verteilungssatz auf einen anderen mittleren Wert bringen.

Eine Beeinflussung der Ionenbeweglichkeit wird als Ursache oder Wirkung aber auch mit einer Änderung des Hydratationszustandes der Lösungionen in Zusammenhang gebracht werden können. Der Gedanke von *Spangenberg*, zwischen „Untersättigungs“- und „Übersättigungsionen“ zu unterscheiden, von denen sich nur die letzteren, mit einer geringeren Zahl von H_2O -dipolen und mit höherer kinetischer Energie ausgestatteten, der Wasserumgebung unter der Wirkung der Krystallfläche entziehen können, wird sich hier vielleicht als fruchtbar erweisen: Durch Veränderung der Hydratation wird das Verhältnis von Übersättigungs- und Untersättigungsionen modifiziert.

Mit Bezug hierauf ist beachtenswert, dass sich von den zweiwertigen Kationen gerade die hydrationsfähigen besonders wirksam für die Habitusbeeinflussung gezeigt haben, und es wäre wohl denkbar, dass ihre Anwesenheit — ebenfalls auf Grund des Verteilungssatzes — auch für die Ca^{++} -Ionen eine Vermehrung der Wasserhülle nach sich zieht. Die verlangsamte Krystallisation würde daraus verständlich. — Wenn gleichzeitig eine Verminderung der relativen W. G. einzelner Flächen eintritt, so wird man dies als einen „Polarisationseffekt“ zu deuten haben, bei dem — wie immer man ihn sich zurechtlegen will — die Verteilung und das Wirkungsfeld der Ionen im Gitter mitspielen. —

Von hier aus gesehen ist die Hydratkrystallbildung nur eine Steigerung der habitusbeeinflussenden Wirkung der Lösungsgenossen: Durch Änderung der Beweglichkeit der Ionen wird ihre Hydratation so weit befördert, dass sie mitsamt ihrer nächsten Wasserhülle am Krystallaufbau teilnehmen. —

Eine Frage für sich ist es, in welcher Weise die Fremdstoffe die Stabilität der Krystalle erhöhen und in sie übergehen.

Bütschli zog in den von ihm untersuchten Fällen die Bildung einer Verbindung von Calciumcarbonat mit gewissen organischen Substanzen in Betracht, während wir bei den ersten Beobachtungen über die Erleichterung der Entstehung von Hydratkrystallen durch Metallsalze (speziell von Co^{++} und Ni^{++}) als nächstliegend die Bildung von Keimen monokliner Hexahydrate annahmen, auf denen die entsprechende Calciumverbindung weiterwachsen sollte. (*F. Adam*).

Beide Erklärungen erfassen aber nur Spezialfälle, denn auch das Zurückgreifen auf Isomorphiebeziehungen versagt z. B. gegenüber der Wirkung von Cu^{++} und Zn^{++} , von denen kein monoklines wasserhaltiges Carbonat bekannt ist, und bei den Farbstoffen, die ebenfalls die Bildung von Calciumcarbonat-hydrat ermöglichen, wenn dieselben bei unseren Versuchen auch nur an ihren Umwandlungsprodukten erkennbar waren. Es scheint daher eher möglich, dass das lockere und instabile Gefüge der wasserhaltigen Krystalle während ihrer Bildung den Eintritt von Fremdstoffen zwischen die eigentlichen Gitterpunkte gestattet, worauf das rasche Eindringen von Reagentien bei topochemischen Umsetzungen zu deuten scheint, von dem noch die Rede sein wird. (Vgl. Abh. IV.)

Die skizzierte Betrachtungsweise kann auch in dem Falle wenigstens die Richtung für eine Erklärung geben, dass Calciumcarbonat nicht bloss mit veränderter Flächenausbildung, sondern in einem neuen Krystallsystem auftritt, obwohl bei den unsicheren und jedenfalls ungenügenden experimentellen Grundlagen sich wenig dazu aussagen lässt.

Wenn durch Lösungsgenossen die Krystallisation auf die Bildung der rhombischen Form gelenkt werden soll, die im Gegensatz zu den nur im Habitus beeinflussten Calcit eine andere Gitterenergie besitzt, so werden besonders starke Beeinflussungen der Ca^{++} -Ionen und ebenso wahrscheinlich besondere Verhältnisse schon für die Keimbildung

nötig sein. Von diesem Standpunkt aus, von dem sich auch die Seltenheit der Erscheinung erklären würde, liesse sich die Wirkung von Magnesiumsalzen betrachten. —

Die Beförderung der Aragonitbildung durch Temperaturerhöhung weist darauf hin, dass eine gesteigerte Ionenenergie erforderlich ist. Die Unterdrückung durch gewisse Farbstoffe kann dann als Bremsung der Ca^{++} - und CO_3^{--} -Geschwindigkeiten durch die grossen Fremdstoffmolekeln interpretiert werden, die — in Übereinstimmung mit dem Befund — bei höherer Temperatur eines stärkeren Zusatzes bedarf als bei tiefer.

Insgesamt führt somit die angewendete Betrachtungsweise zu einer zusammenfassenden Übersicht über die Beobachtungen, die bei der beabsichtigten weiteren Verfolgung der Erscheinungen als Führer dienen kann und zu prüfen sein wird.

Bern, Anorganisches Laboratorium der Universität.

De l'action de quelques chlorures dérivés de l'acide carbonique sur la diméthylaniline

par H. Rivier et P. Richard.

(19. VI. 25.)

Les chlorures d'acyles, comme du reste d'autres dérivés halogénés, peuvent agir de diverses manières sur les amines tertiaires aromatiques, et en particulier sur la diméthylaniline. Tantôt, comme les chlorures d'acétyle¹⁾ et de benzoyle²⁾ en solution étherée, ils forment des produits d'addition instables; tantôt, comme le chlorure de benzoyle à 190°³⁾, ils provoquent l'élimination d'un groupe méthyle avec substitution sur l'azote; tantôt enfin, comme le phosgène⁴⁾, le chlorure de nitrosyle⁵⁾, le chlorure d'oxalyle⁶⁾, ils donnent des dérivés substitués en para. Nous avons étudié l'action sur la diméthylaniline de divers chlorures dérivés de l'acide carbonique, pour voir si au moins dans un groupe bien déterminé de chlorures d'acyles les résultats présenteraient quelque régularité. En réalité, ces résultats ont été peu homogènes et assez différents suivant les cas. Pour ne pas compliquer le problème nous avons fait abstraction de moyens de condensation ou de catalyseurs.

¹⁾ Dehn, Am. Soc. **34**, 1399 (1912). — C. **1912**, II, 2057.

²⁾ Dehn et Boll, Am. Soc. **36**, 2091 (1914). — C. **1915**, I, 786.

³⁾ Hess, B. **18**, 685 (1885).

⁴⁾ Michler, B. **9**, 400, 716, 1900 (1876).

⁵⁾ Tilden et Millar, Proc. Chem. Soc. **1894**, 59. — B. **29**, Ref. 659 (1896).

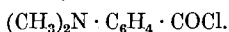
⁶⁾ Staudinger et Stockmann, B. **42**, 3485 (1909).

L'action des chlorures suivants a été examinée :

- 1^o Phosgène, COCl_2
- 2^o Thiophosgène, CSCl_2
- 3^o Chlorocarbonate d'éthyle, $\text{C}_2\text{H}_5\text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{Cl}$
- 4^o Chlorocarbonate de phényle, $\text{C}_6\text{H}_5\text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{Cl}$
- 5^o Chlorothionecarbonate d'éthyle, $\text{C}_2\text{H}_5\text{O} \cdot \text{CS} \cdot \text{Cl}$
- 6^o Chlorothionecarbonate de phényle, $\text{C}_6\text{H}_5\text{O} \cdot \text{CS} \cdot \text{Cl}$
- 7^o Chlorothiolicarbonate d'éthyle, $\text{C}_2\text{H}_5\text{S} \cdot \text{CO} \cdot \text{Cl}$
- 8^o Chlorothiolicarbonate de phényle, $\text{C}_6\text{H}_5\text{S} \cdot \text{CO} \cdot \text{Cl}$
- 9^o Chlorodithiocarbonate d'éthyle, $\text{C}_2\text{H}_5\text{S} \cdot \text{CS} \cdot \text{Cl}$
- 10^o Chlorodithiocarbonate de phényle, $\text{C}_6\text{H}_5\text{S} \cdot \text{CS} \cdot \text{Cl}$

1. Action du phosgène sur la diméthylaniline.

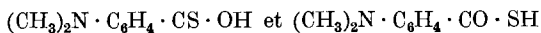
Elle est connue depuis près d'un demi-siècle par les travaux de *Michler*. On sait qu'il se forme, suivant les proportions employées, soit la cétone de *Michler* ou tétraméthyl-diamino-benzophénone, soit le chlorure de l'acide p-diméthylamino-benzoïque



Ce dernier corps n'a toutefois jamais été préparé à l'état de pureté par cette méthode. Un brevet *Bayer*¹⁾ signale, sans autres détails, sa formation par l'action des chlorures de phosphore sur l'acide p-diméthylamino-benzoïque; *Staudinger* et *Stockmann*²⁾ ont constaté qu'il se produit par la décomposition du chlorure de l'acide p-diméthylamino-benzoylformique en présence de diméthylaniline; *Staudinger* et *Endle*³⁾ l'ont enfin préparé par l'action du chlorure de thionyle sur l'acide correspondant. Nous sommes arrivés cependant à l'isoler du produit brut de l'action du phosgène sur la diméthylaniline. Ce chlorure, extrêmement sensible à l'humidité, réagit facilement avec les phénates, mercaptides et thiophénates métalliques, et nous avons préparé ainsi quelques esters des acides p-diméthylamino-benzoïque et p-diméthylamino-thiobenzoïque, ces derniers incolores grâce à leur constitution thiolique.

2. Action du thiophosgène sur la diméthylaniline.

Elle est aussi connue depuis longtemps par les travaux de *Kern*⁴⁾, et analogue à celle du phosgène. Par l'action d'une molécule de thiophosgène sur deux de diméthylaniline on obtient le chlorure de l'acide p-diméthylamino-thiobenzoïque $(\text{CH}_3)_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CSCl}$, mais en mauvais rendement, car il se forme surtout la thiocétone $\text{CS}[\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2]_2$, qui agit à son tour sur la diméthylaniline pour donner du violet cristallisé. Il nous a été impossible d'isoler le thiochlorure, par trop instable; sa décomposition par l'eau donne l'acide p-diméthylamino-thiobenzoïque, auquel on peut indifféremment attribuer les formules



¹⁾ Frdl. **4**, 173 (1892).

³⁾ B. **50**, 1047 (1917).

²⁾ B. **42**, 3492 (1909).

⁴⁾ Frdl. **1**, 94 (1886).

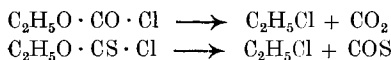
car on sait par les travaux de *Hantzsch* et *Scharf*¹⁾ que les thioacides libres et leurs sels n'existent que sous une forme, mélange des deux isomères desmotropiques thionique et thiolique, tandis que leurs esters sont connus sous les deux formes isomériques²⁾.

Des essais effectués dans le but de préparer des esters des acides diméthylamino-thionebenzoïque et diméthylamino-dithiobenzoïque en faisant agir le chlorure brut sur l'alcool, le phénate de sodium, le mercaptide et le thiophénate de plomb, ont donné des résultats négatifs. Nous n'avons jamais pu isoler autre chose que de la tétraméthyl-diamino-thiobenzophénone, de la cétone de *Michler* provenant de la décomposition de cette dernière, et du violet cristallisé. De même l'addition d'aniline en excès ne nous a pas donné la diméthyl-p-amino-thiobenzanilide déjà connue³⁾.

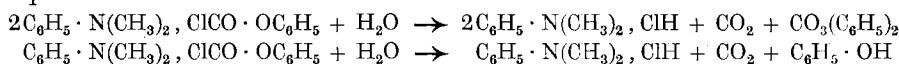
3. Action des chlorocarbonates, chlorothionecarbonates, chlorothiolicarbonates et chlorodithiocarbonates d'éthyle et de phényle sur la diméthylaniline.

Ces corps ne réagissent généralement pas à froid, mais à des températures de 100 à 170° suivant les cas. Les détails de ces réactions étant donnés ci-dessous, résumons rapidement les résultats obtenus.

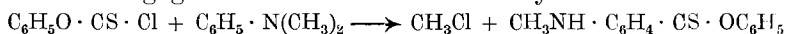
1° Le chlorocarbonate d'éthyle et le chlorothionecarbonate d'éthyle sont simplement décomposés⁴⁾ comme suit, la diméthylaniline jouant le rôle de catalyseur:



2° Le chlorocarbonate de phényle forme un produit d'addition qu'il n'a pas été possible d'isoler, et qui se décompose avec l'eau suivant les équations:

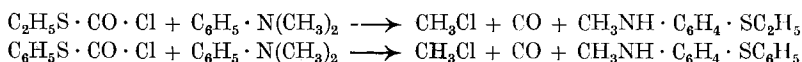


3° Le chlorothionecarbonate de phényle substitué en para, mais il se produit en même temps une déméthylation partielle de la diméthylaniline avec dégagement de chlorure de méthyle.



Cet ester est jaune, preuve de sa constitution thionique.

4° Les chlorothiolicarbonates d'éthyle et de phényle substituent en para, mais il se produit en même temps une décomposition avec dégagement d'oxyde de carbone et une déméthylation partielle de la diméthylaniline.



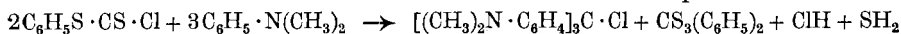
¹⁾ B. **46**, 3581 (1913).

²⁾ Pour les esters thioniques, voir *Matsui*, C. **1909**, II, 423. — *Delépine*, C. r. **150**, 1607 (1910); **153**, 279 (1911); Bl. [4] **9**, 904 (1911). — *Staudinger* et *Sieglwart*, Helv. **2**, 719 (1919).

³⁾ *Rivier* et *Schneider*, Helv. **2**, 719 (1919).

⁴⁾ Cf. *Wilm*, A. **147**, 152 (1868). — *Delépine*, Bl. [4] **9**, 902 (1911).

5° Le *chlorodithiocarbonate de phényle* substitue aussi en para, mais avec réaction secondaire de condensation suivant l'équation



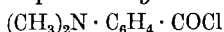
6° Enfin le *chlorodithiocarbonate d'éthyle* a donné, avec un peu de mercaptan et de trithiocarbonate d'éthyle, une base sulfurée amorphe qu'il n'a pas été possible de faire cristalliser non plus que ses sels. Le résultat de cet essai reste donc douteux.

En résumé, nous constatons donc que les chlorures d'acyles ci-dessus ont en général la tendance à substituer dans la diméthylaniline l'atome d'hydrogène situé en para, mais cela, pour la plupart d'entre eux, à une température à laquelle certains sont décomposés et d'autres produisent en même temps diverses réactions secondaires, en particulier une déméthylation partielle de la diméthylaniline.

Remarquons enfin que nous avons obtenu dans ce travail un ester thionique de l'acide p-méthylamino-thiobenzoïque et deux esters thioliques de l'acide p-diméthylamino-thiobenzoïque, confirmant l'existence des deux séries d'esters et leur différence de coloration.

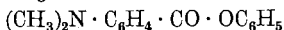
Partie expérimentale.

Chlorure de p-diméthylamino-benzoyle.



Dans 24,2 gr. de diméthylaniline (2 mol.) séchée sur du sodium on fait passer 9,9 gr. de phosgène (1 mol.) en maintenant la température entre 0 et 10°. On bouche et laisse reposer quelques jours. La masse se solidifie et de longues aiguilles incolores du chlorure subliment peu à peu au-dessus d'elle. Ces aiguilles sont extrêmement déliquescentes, et l'humidité de l'air les transforme immédiatement en acide p-diméthylamino-benzoïque. Ce chlorure est notablement moins soluble dans le chloroforme que le chlorhydrate de diméthylaniline. Pour l'isoler on secoue la masse avec un peu de chloroforme rigoureusement exempt d'alcool et d'eau, puis on filtre à la pompe, l'appareil restant constamment dans un dessiccateur. Laver avec un peu de chloroforme. Le chlorhydrate de diméthylaniline se dissout avec un peu de chlorure. Le résidu est le chlorure à peu près pur. Paillettes jaunâtres fondant à 147—149° (*Staudinger* indique 145—147°).

Para-diméthylamino-benzoate de phényle.



10 gr. de chlorure de p-diméthylamino-benzoyle sont dissous dans un mélange de 50 gr. d'éther et de 30 gr. de chloroforme (rigoureusement exempts d'alcool et d'eau); on ajoute 6,4 gr. de phénate de sodium sec, et on chauffe 24 heures au réfrigérant ascendant. On traite ensuite la solution par de l'eau pour éliminer un peu de chlorhydrate de diméthylaniline que contenait le chlorure, puis par une solution de carbonate de sodium qui extrait l'acide diméthylamino-benzoïque (que l'on peut

précipiter par l'acide acétique), enfin par la soude caustique dil. qui absorbe un peu de phénol. La solution dans l'éther et le chloroforme contient le corps cherché, qu'on purifie, après avoir distillé les solvants, par dissolution dans l'acide chlorhydrique et précipitation par la soude caustique dil. Recristallisé dans l'alcool, il forme des aiguilles incolores, solubles dans l'acide chlorhydrique, et fondant à 180—181°.

0,1453 gr. subst. ont donné 7,8 cm³ N₂ (23°, 730,8 mm.)
 0,1165 gr. subst. ont donné 6,6 cm³ N₂ (24,5°, 729,2 mm.)
 Calculé pour C₁₅H₁₅O₂N N 5,81%
 Trouvé „ 5,79; 6,04%

En le mélangeant en solution alcoolique avec de l'acide picrique, on obtient un *picrate* constitué par des aiguilles d'un jaune clair, fondant à 146—147°.

0,0856 gr. subst. ont donné 9,3 cm³ N₂ (19°, 729,9 mm.)
 Calculé pour C₂₁H₁₈O₉N₄ N 11,92%
 Trouvé „ 11,91%

Para-diméthylamino-thiolbenzoate d'éthyle.



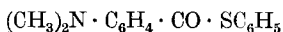
Dans un ballon à trois tubulures muni d'un agitateur et d'un réfrigérant ascendant, on dissout 11 gr. de chlorure de p-diméthylamino-benzoyle dans 80 gr. de chloroforme (sec et exempt d'alcool), et on ajoute peu à peu, en agitant fortement, 9,8 gr. de mercaptide de plomb sec. La température s'élève un peu. Après deux heures, filtrer à la pompe, agiter la solution avec de l'eau additionnée d'un peu d'acide chlorhydrique, puis sécher et évaporer le chloroforme dans le vide. Le résidu est recristallisé dans l'alcool. Cristaux incolores fondant à 61—63°.

0,1186 gr. subst. ont donné 7,8 cm³ N₂ (26°, 727,2 mm.)
 0,1168 gr. subst. ont donné 7,5 cm³ N₂ (23°, 731,0 mm.)
 Calculé pour C₁₁H₁₅ONS N 6,70%
 Trouvé „ 6,94; 6,92%

Le *picrate* se forme comme ci-dessus. Aiguilles jaunes fondant à 125—126°.

0,0611 gr. subst. ont donné 7,0 cm³ N₂ (19°, 733,2 mm.)
 Calculé pour C₁₇H₁₈O₈N₄S N 12,78%
 Trouvé „ 12,64%

Para-diméthylamino-thiolbenzoate de phényle.



Préparé comme ci-dessus, à partir d'une mol. de chlorure de p-diméthylamino-benzoyle et d'une mol. de thiophénate de plomb. Ce corps est très instable; les cristaux obtenus se décomposent peu à peu à l'air. Nous ne l'avons pas analysé, mais bien son *picrate*, jaune et plus stable, qui fond nettement à 132—133°.

0,0953 gr. subst. ont donné 10,05 cm³ N₂ (19°, 731,8 mm.)
 0,1196 gr. subst. ont donné 12,50 cm³ N₂ (19°, 731,5 mm.)
 Calculé pour C₂₁H₁₈O₈N₄S N 11,52%
 Trouvé „ 11,60; 11,49%

ACTION DU THIOPHOSGÈNE SUR LA DIMÉTHYLANILINE.

A une solution de 24 gr. de diméthylaniline (2 mol.) dans 110 gr. de sulfure de carbone bien sec, on ajoute peu à peu et en refroidissant 11,5 gr. de thiophosgène (1 mol.) dissous dans 20 gr. de sulfure de carbone. Au bout de 3 à 4 jours l'odeur du thiophosgène a disparu. Tous les essais faits pour isoler de ce mélange le chlorure $(\text{CH}_3)_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CSCl}$ ont échoué.

Si, après avoir chassé le sulfure de carbone à la vapeur d'eau, alcalinisé par la soude caustique et extrait l'excès de diméthylaniline par l'éther, on traite la solution par l'acide acétique dilué, on obtient l'acide p-diméthylamino-thiobenzoïque $(\text{CH}_3)_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{COSH}$ en rendement très faible (6 à 8% de la théorie). Cet acide fond en se décomposant à 205—208° et se transforme rapidement à l'air en acide p-diméthylamino-benzoïque. La solution de son sel sodique donne les réactions suivantes :

Avec $(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2\text{Pb}$, précipité couleur chair devenant peu à peu rouge-brique

Avec Cl_3Fe , précipité brun-noir

Avec SO_4Ni , précipité vert foncé

Avec SO_4Cd , précipité jaune-orange foncé.

Tous ces sels sont du reste peu stables et se transforment plus ou moins rapidement en sulfures.

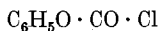
ACTION DU CHLOROCARBONATE D'ÉTHYLE SUR LA DIMÉTHYLANILINE.

Cet essai et les suivants ont été effectués dans un ballon à tube latéral muni d'un thermomètre et communiquant, par l'intermédiaire d'un réfrigérant ascendant, avec un tube en U plongé dans un mélange de glace et de sel, puis avec deux flacons à condensation refroidis par un mélange d'anhydride carbonique solide et d'éther, et enfin avec un flacon laveur contenant de l'eau de baryte.

Un mélange de 20 gr. de diméthylaniline (1 mol.) et de 27 gr. de chlorocarbonate d'éthyle (2 mol.), chauffé au bain d'huile, commence à 120° à dégager lentement des gaz. En chauffant progressivement jusqu'à 150°, la température s'élève ensuite d'elle-même d'une quarantaine de degrés. Après deux heures le dégagement est terminé. Les tubes à condensation contiennent du chlorure d'éthyle (b. 12°) avec une très petite quantité de chlorure de méthyle (b. — 23°). L'eau de baryte a fourni du carbonate de baryum. Le contenu du ballon, soigneusement rectifié, se trouve être de la diméthylaniline, identifiée par son point d'ébullition et par le point de fusion de son picrate (163°). Nous avons donc affaire à une simple décomposition du chlorocarbonate d'éthyle en chlorure d'éthyle et gaz carbonique.

La même réaction se fait à froid, mais dure des semaines avant d'être terminée.

CHLOROCARBONATE DE PHÉNYLE.



Nous avons préparé le chlorocarbonate de phényle d'après *Barral et Morel*¹⁾, avec un rendement de 30 à 35%. Un essai en solution dans le trichloréthylène²⁾ ne nous a pas donné un meilleur résultat. Ce chlorocarbonate, chauffé au bain-marie avec de l'alcool absolu, donne le carbonate de phényle et d'éthyle $\text{C}_6\text{H}_5\text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{OC}_2\text{H}_5$ déjà préparé par d'autres méthodes³⁾.

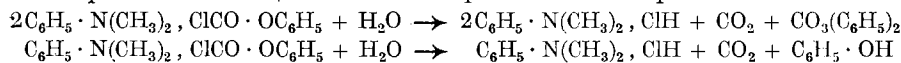
Action du chlorocarbonate de phényle sur la diméthylaniline.

En mélangeant 15 gr. de chlorocarbonate de phényle (1 mol.) avec 25 gr. de diméthylaniline (2 mol. plus 5%), la réaction commence sans chauffer, car la température s'élève jusqu'à 35°. Pour la rendre complète, chauffer deux heures au bain-marie. La solution passe du jaune au vert, puis au bleu; il ne se dégage pas de gaz. En refroidissant fortement (– 5 à – 10°) on observe la formation d'un corps solide, qui ne se maintient pas à la température ordinaire.

En ajoutant de l'éther le tout se dissout. On agite avec de l'acide chlorhydrique dil., qui extrait de la diméthylaniline, puis avec de la soude caustique dil., qui absorbe du phénol. La solution étherée, après évaporation du solvant, laisse un résidu qui, recristallisé dans l'alcool, est indentifié comme carbonate de phényle fondant à 79°.

30 gr. du produit de réaction ont fourni 19,2 gr. de diméthylaniline, 2,8 gr. de phénol et 8,0 gr. de carbonate de phényle.

Il s'est formé sans doute un produit instable d'addition qui s'est décomposé avec l'eau suivant les équations citées plus haut:



ACTION DU CHLOROTHIONECARBONATE D'ÉTHYLE SUR LA DIMÉTHYLANILINE.

Pour la préparation du chlorothionecarbonate d'éthyle⁴⁾ nous recommandons de procéder comme suit: Dissoudre 2,3 gr. de sodium dans 9,2 gr. d'alcool absolu. A cette solution ajouter goutte à goutte et en refroidissant dans un mélange de glace et de sel une solution à 20% de thiophosgène dans le chloroforme (11,5 gr. CSCl_2). Laisser reposer trois heures, agiter avec de l'eau, sécher et rectifier. Rendement 52–53%.

Un mélange de 12,4 gr. de chlorothionecarbonate d'éthyle (1 mol.) et de 24,2 gr. de diméthylaniline (2 mol.) dégage des gaz déjà à froid, même si l'on prend la précaution d'entourer le ballon de papier noir

¹⁾ C. r. **128**, 1579 (1889); Bl. [3] **21**, 722 (1899). Cf. *Auwers et Schaich*, B. **54**, 1768 (1921).

²⁾ Cf. D. R. P. 282 134 (C. **1915**, I, 464).

³⁾ *Fawtjanow*, J., **1864**, 477. — *Pawlewski*, B. **17**, 1205 (1884).

⁴⁾ *Klason*, B. **20**, 2384 (1887). — *Delépine*, Bl. [4] **9**, 901 (1911). — *Rivier et Schalch*, Helv. **6**, 612 (1923).

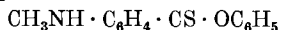
(on sait que le chlorothionecarbonate d'éthyle est décomposé par la lumière). Les gaz qui se dégagent sont du chlorure d'éthyle (b. 12^o) et de l'oxysulfure de carbone, qui a été identifié soit par son point d'ébullition (— 50^o), soit par sa combustibilité avec formation de dioxyde de soufre, soit enfin par son action sur l'eau de baryte, avec laquelle il donne peu à peu un précipité de carbonate. La diméthylaniline reste intacte. On constate cependant la formation d'un peu de *thione-carbonate d'éthyle* (b. 159—160^o), produit par une trace d'humidité que l'on n'avait pas réussi, malgré les précautions prises pour cela¹⁾, à éliminer de façon absolue, et qui agit comme suit:



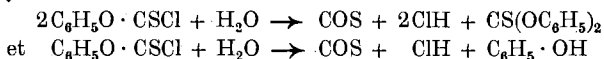
Abstraction faite de cela, la réaction est donc une simple décomposition de $C_2H_5O \cdot CS \cdot Cl$ en $C_2H_5Cl + COS$.

ACTION DU CHLOROTHIONECARBONATE DE PHÉNYLE²⁾ SUR LA DIMÉTHYLANILINE.

Para-méthylamino-thionebenzoate de phényle.



Pour réussir la préparation de ce corps il faut éviter la présence de l'eau d'une façon absolue. La diméthylaniline, séchée d'abord sur de la potasse caustique, est distillée deux fois sur du sodium et laissée en contact avec ce métal. Le chlorothionecarbonate de phényle est soigneusement séché sur du chlorure de calcium et rectifié dans le vide. Si l'on ne prend pas ces précautions on constate surtout les réactions suivantes:



Un mélange équimoléculaire de chlorothionecarbonate de phényle (8,6 gr.) et de diméthylaniline (12,1 gr.) est chauffé au bain d'huile. A 110^o commence à se produire un dégagement de gaz qui augmente rapidement d'intensité; la température monte d'elle-même à 160^o. Nous avons maintenu une heure à cette température. Dans l'appareil à condensation se trouve du chlorure de méthyle. Dans le ballon se forment par refroidissement des cristaux, qui sont purifiés par recristallisation dans l'alcool. Aiguilles d'un jaune clair, fondant à 109—110^o. La partie restée liquide a fourni à l'analyse de la diméthylaniline avec un peu du même corps et un peu de phenol (0,3 gr.).

Le corps obtenu est du *p-méthylamino-thionebenzoate de phényle*. Il est peu soluble dans l'acide chlorhydrique dilué, facilement dans l'acide sulfurique concentré.

0,1503 gr. subst. ont donné 8,5 cm³ N₂ (23^o, 723,3 mm.)
 0,1196 gr. subst. ont donné 6,65 cm³ N₂ (23^o, 724,3 mm.)
 0,1344 gr. subst. ont donné 0,1318 gr. SO₄Ba

Calculé pour C₁₄H₁₃ONS N 5,76 S 13,18%
 Trouvé „ 6,03; 5,93 „ 13,46%

¹⁾ Voir ci-dessous.

²⁾ Rivier, Bl. [3] 35, 837 (1906).

ACTION DU CHLOROTHIOLCARBONATE D'ÉTHYLE¹⁾ SUR LA
DIMÉTHYLANILINE.

Sulfure d'éthyle et de para-méthylaminophényle.



En chauffant à 140° un mélange de 12,4 gr. de chlorothiolkarbonate d'éthyle (1 mol.) et de 24 gr. de diméthylaniline (2 mol.), il se produit un dégagement gazeux. Une partie de ces gaz se condense en un liquide bouillant à - 23°; c'est du chlorure de méthyle. Une autre partie, incondensable, brûle avec une flamme bleue en donnant de l'anhydride carbonique; c'est de l'oxyde de carbone. Le contenu du ballon, rectifié à la pression ordinaire après lavage à l'eau, donne de la diméthylaniline et un liquide bouillant à 270—275°. Ce dernier, rectifié sous pression réduite, bout à 154—156° sous 18 mm. C'est du *sulfure d'éthyle et de p-méthylaminophényle*. Liquide faiblement jaunâtre, facilement soluble dans les acides minéraux.

0,1052 gr. subst. ont donné 8,1 cm³ N₂ (24°, 726,6 mm.)

0,0967 gr. subst. ont donné 7,5 cm³ N₂ (25°, 727,5 mm.)

Calculé pour C₉H₁₃NS N 8,37%

Trouvé „ 8,22; 8,26%

Ce corps forme un *picrate* en solution alcoolique. Cristaux jaunes fondant à 130,5 à 131,2°.

0,0671 gr. subst. ont donné 8,83 cm³ N₂ (23°, 724,3 mm.)

Calculé pour C₁₅H₁₆O₇N₄S N 14,13%

Trouvé „ 14,04%

ACTION DU CHLOROTHIOLCARBONATE DE PHÉNYLE²⁾ SUR LA
DIMÉTHYLANILINE.

Sulfure de phényle et de para-méthylaminophényle.



L'action d'une mol. de chlorothiolkarbonate de phényle sur 2 mol. de diméthylaniline se produit comme dans le cas précédent, à une température de 140 à 160°, avec dégagement de chlorure de méthyle et d'oxyde de carbone. Laver à l'eau, puis distiller l'excès de diméthylaniline en chauffant jusqu'à 210°. Le résidu cristallise peu à peu par refroidissement. Recristallisé dans l'alcool, il forme des aiguilles incolores, insolubles dans l'eau et solubles dans les acides minéraux, fondant à 65,5 à 66,5° et bouillant avec une légère décomposition à 345—350°. C'est du *sulfure de phényle et de p-méthylaminophényle*.

0,1053 gr. subst. ont donné 6,24 cm³ N₂ (21°, 728,9 mm.)

0,1437 gr. subst. ont donné 8,40 cm³ N₂ (23°, 723,4 mm.)

0,1388 gr. subst. ont donné 0,1506 gr. SO₄Ba

0,1389 gr. subst. ont donné 0,1541 gr. SO₄Ba

Calculé pour C₁₃H₁₃NS N 6,51 S 14,89%

Trouvé „ 6,43; 6,27 „ 14,95; 15,23%

¹⁾ Salomon, J. pr. [2] 7, 253 (1873). J. 1873, 530. Pt. d'éb. 136°. Rendement environ 70%.

²⁾ Rivier, Bl. [4] 1, 733 (1907). Rendement obtenu: 97,5% (temp. 10°).

Le *picrate* se forme facilement. Aiguilles jaune-clair, fondant à 140°.

0,0538 gr. subst. ont donné 6,5 cm³ N₂ (24°, 727,2 mm.)

Calculé pour C₁₅H₁₆O₇N₄S N 12,82%

Trouvé „ 12,88%

Le caractère de base secondaire de ce sulfure est prouvé par la formation d'une *nitrosamine* par l'action de l'acide azoteux sur sa solution chlorhydrique. Aiguilles jaunes fondant à 160,5—161°.

ACTION DU CHLORODITHIOCARBONATE D'ÉTHYLE¹⁾ SUR LA DIMÉTHYLANILINE.

On chauffe un mélange de 7 gr. de chlorodithiocarbonate d'éthyle (1 mol.) et de 12,1 gr. de diméthylaniline (2 mol.). A 135° commence à se produire un dégagement de gaz; la température monte à 175°. Nous l'avons maintenue à 170° pendant 3 heures. Dans l'appareil à condensation se trouve du mercaptan (2,4 gr.). On agite avec de l'acide chlorhydrique 2-n., alcalinise la solution par la soude et extrait les bases par l'éther. Par fractionnement de ces bases sous pression réduite on recueille d'abord de la diméthylaniline, et il reste une masse visqueuse qui ne passe pas jusqu'à 250°, température à laquelle elle commence à se décomposer. Par refroidissement on obtient une résine brun-rouge, soluble dans les acides, contenant de l'azote et du soufre, et que, malgré de nombreux essais, nous n'avons pas réussi à faire cristalliser de même que ses sels (*picrate*).

La portion insoluble dans l'acide chlorhydrique a fourni une petite quantité de trithiocarbonate d'éthyle CS₃(C₂H₅)₂.

En faisant réagir le chlorodithiocarbonate d'éthyle sur la diméthylaniline à froid, la réaction est très lente et conduit finalement au même résultat.

ACTION DU CHLORODITHIOCARBONATE DE PHÉNYLE²⁾ SUR LA DIMÉTHYLANILINE.

Un mélange de 18,8 gr. chlorodithiocarbonate de phényle et de 24,2 gr. de diméthylaniline (2 mol.) est chauffé à 100°. La couleur devient violette. On constate un dégagement d'hydrogène sulfuré se condensant en petite quantité dans le mélange d'anhydride carbonique solide et d'éther. La réaction est interrompue après 15 heures. Le produit se prend par refroidissement en une masse épaisse. En l'agitant avec de l'eau chaude, cette dernière se colore intensément en violet, et par concentration et refroidissement cristallise de l'*hexaméthylviolet*, que l'on peut identifier par ses propriétés tinctoriales, par son *picrate* cuivré à reflets verdâtres³⁾, et par la formation, en ajoutant de la soude et en extrayant par l'éther, d'une base constituée par de petites aiguilles mauves fondant à 195°⁴⁾.

¹⁾ Préparé d'après *Braun*, B. **35**, 3377 (1902). Bout à 95—100° sous 10 mm.

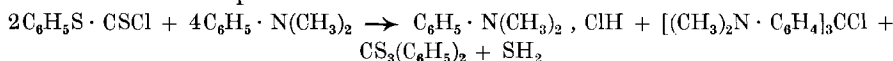
²⁾ *Rivier*, Bl. [4] **1**, 737 (1907).

³⁾ *Beilstein* [3e éd.] **2**, 1088.

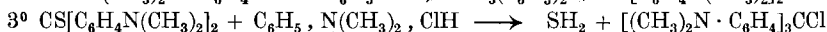
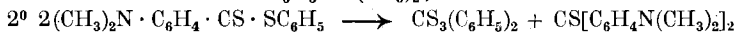
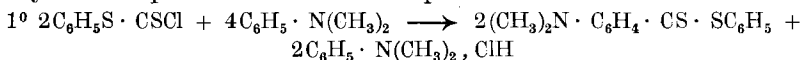
⁴⁾ *Wichelhaus*, B. **16**, 2006 (1883).

La portion insoluble dans l'eau est dissoute dans l'éther et agitée avec de la soude caustique dil., qui absorbe des traces de thiophénol, puis avec de l'acide chlorhydrique dil., qui dissout de la diméthylaniline. La solution étherée est ensuite distillée au bain-marie, et le résidu, recristallisé dans l'alcool, se trouve être du *trithiocarbonate de phényle*, cristaux d'un jaune foncé fondant à 95,5—96^o), de même que leur mélange avec ce corps.

Il s'est donc passé la réaction suivante:



qu'il y a lieu probablement de se représenter comme suit:



Neuchâtel, Laboratoire de chimie de l'Université.

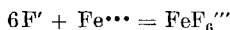
Über die elektrometrische Titration des Fluorions

(Vorläufige Mitteilung)

von W. D. Treadwell und A. Köhl.

(9. VII. 25.)

Infolge der erheblichen Schwierigkeiten, welche die quantitative Bestimmung des Fluorions häufig verursacht, kommt seiner massanalytischen Bestimmung besondere Bedeutung zu. Der wichtigste Vorschlag in dieser Richtung stammt von A. Greeff¹⁾. Fussend auf Angaben von Guyot³⁾ verwendet A. Greeff die Komplexbildung nach der Gleichung:



zur Titration des Fluorions. Um eine hinreichend quantitative Umsetzung im Sinne obiger Gleichung zu erzielen, verwendet er eine mit Natriumchlorid gesättigte alkoholische Lösung, in welcher das gebildete Natriumferrifluorid Na_3FeF_6 nur noch sehr wenig löslich ist. Als Indikator wird Kaliumrhodanid verwendet, das mit den ersten Tropfen überschüssigen Ferrichlorids das rote Ferrirhodanid bilden soll. Um den Endpunkt mit dieser Reaktion hinreichend scharf erkennen zu können, überschiebt A. Greeff die Lösung mit Äther und beobachtet nach jeweiligem Durchschütteln die Änderung der Farbe in der ätherischen Schicht. Wie schon Greeff betont hat, setzt die Erzielung eines deutlichen Endpunktes neutrale Lösung voraus. Zur technischen Bestim-

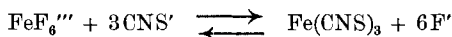
¹⁾ Rivier, Bl. [4] 1, 739 (1907).

²⁾ B. 46, 2511 (1913).

³⁾ C. r. 71, 274 (1870); 73, 273 (1871).

mung grösserer Fluorionmengen ist die Methode wohl geeignet, nicht aber wenn es sich um kleine Fluorionmengen handelt, weil dann nach unsern Versuchen der Endpunkt der Titration in empfindlicher Weise abhängig wird vom Volumen der Lösung und vor allem von der Menge des angewandten Indikators.

Wurde z. B. versucht weniger als 20 mgr Fluor in der Form von Natriumfluorid in 50 cm³ Lösung mit 0,1-n. Ferrichloridlösung unter Verwendung der von *A. Greeff* vorgeschlagenen Menge des Indikators zu titrieren, so trat der Umschlag schon auf, wenn erst etwa die Hälfte des Fluorions nach der obigen Gleichung gebunden war, wie auch schon von *Bellucci*¹⁾ konstatiert worden ist. Selbst bei wesentlich grössern Fluormengen liess die Schärfe des Titrationsendpunktes noch sehr zu wünschen übrig. Dieses Verhalten und ebenso die Säureempfindlichkeit der Titration zeigen, dass die Umsetzung im Sinne der Gleichung:



merklich umkehrbar ist.

Wir vermuteten, dass die erwähnte Unsicherheit der Methode zum grossen Teil durch die Wahl der Endpunktsbestimmung bedingt ist. In diesem Fall musste durch Anwendung der potentiometrischen Titration eine wesentliche Verfeinerung der Bestimmung erzielt werden können.

Orientierende Versuche zeigten uns, dass die Komplexbildung des Fluorions in der verdünnten Lösung sich auf das Ferriion beschränkt. In einer ammoniakalischen Aufschwemmung von Ferrohydroxyd wurde nämlich die Menge des gelösten Eisens durch einen Zusatz von Fluorion nicht merklich erhöht. Damit war die denkbar grösste Empfindlichkeit der Ferro-Ferri-Elektrode gewährleistet. An einer platinieren Platin-elektrode erfolgte die Einstellung des Ferro-Ferri-Gleichgewichtes in der erforderlichen neutralen Lösung noch so rasch, dass die Titration mit einem Millivoltmeter²⁾, welches als direkte Verbindung zwischen eine Silberchlorid-Vergleichselektrode und die Platinsonde geschaltet war, in der einfachsten Weise verfolgt werden konnte.

Im Sinne der Überlegungen von *W. Kossel*³⁾ wird man allgemein annehmen dürfen, dass die dreiwertigen Kationen eines Metalls weit mehr als die entsprechenden zweiwertigen Kationen zur Bildung von Fluorkomplexen befähigt sind. In der Tat verhielten sich Lösungen von dreiwertigem Chrom und Vanadin in diesem Sinne. Wurden solche Lösungen, die gleichzeitig auch kleine Mengen der entsprechenden zweiwertigen Ionen enthielten, mit einer Fluoridlösung versetzt, so zeigte eine eingetauchte Platinsonde zunächst eine deutliche Verschiebung ihres Potentials nach der negativen Seite, gefolgt von einem Potentialsprung nach vollendeter Komplexbildung. Wegen der ausserordentlich leichten Oxydierbarkeit der Cr⁺⁺- und V⁺⁺-Ionen müsste

¹⁾ Ann. chim. applicata **1**, 441 (1914); C. **1917**, II, 133.

²⁾ Helv. **2**, 680 (1919.)

³⁾ Ann. Physik [4] **49**, 229 (1916).

die quantitative Fluorbestimmung unter peinlichem Luftabschluss ausgeführt werden. Obgleich die Bestimmung dadurch sehr typisch würde, indem eine Verwechslung mit irgend einer zufälligen Reduktion kaum in Betracht käme, besitzt dagegen die Titration mit Ferriion unter Verwendung der Ferro-Ferri-Elektrode als Indikator, wegen der Beständigkeit der letztern und ihrer einfachen Handhabung ohne Zweifel die grössere praktische Bedeutung.

Auch in Lösungen von dreiwertigem Titan und Niob und von vierwertigem Uran wurden beim Versetzen mit Fluorion mit einer Platinsonde deutliche Potentialsprünge beobachtet, die sich unter geeigneten Bedingungen wohl zu potentiometrischen Titrationen verwerten liessen. Freilich dürfte bei höherwertigen Kationen weniger Aussicht bestehen, dass sich die Fluorid-Komplexbildung wie beim Eisen auf die eine Oxydationsstufe des Kations beschränkt. Wir gelangten daher zu der Überzeugung, dass die Komplexbildung des Fluorions mit Ferriion für die potentiometrische Titration die zweckmässigste Reaktion darstellt und beschränkten uns infolgedessen zunächst auf die Ausarbeitung dieser Methode.

Durch die Versuche von *A. Greeff* waren die Versuchsbedingungen im wesentlichen gegeben. In Übereinstimmung mit ihm fanden wir es notwendig, die Lösung mit Natriumchlorid zu sättigen, um scharfe Endpunkte zu erhalten. Eine Steigerung der Natriumionkonzentration in der Lösung durch Sättigung mit Natriumbromid oder Natriumperchlorat vermochte die Schärfe des Endpunktes nicht zu verbessern. An Stelle von Natriumchlorid konnte ebensogut Kaliumchlorid zur Sättigung der Lösung verwendet werden. Mit einem Alkoholzusatz von 50% erhielten wir die deutlichsten Potentialsprünge.

Um eine rasche und konstante Einstellung des Sondenpotentials zu sichern, wurde die Ferrichloridlösung mit ca. 1% Ferrochlorid versetzt, oder dann wurde eine Spur davon zu Beginn der Titration in die Fluoridlösung gegeben. In der neutralen Lösung machte sich eine deutliche Empfindlichkeit der Elektrode dem Luftsauerstoff gegenüber bemerkbar, die beim Einleiten von Kohlendioxyd aber vollständig verschwand.

Arbeitsweise: Für die Titration von grösseren Fluorionmengen diene ein ca. 150 cm³ fassendes, enges Becherglas. Durch zwei Stützen am untern Rand desselben waren eine Silberchloridelektrode als Vergleichspotential und eine platinirte Platinelektrode als Sonde eingesetzt. Ein Millivoltmeter von ca. 1000 Ohm innerem Widerstand, in direkter Verbindung mit den beiden Elektroden, diene als Indikator. Um die Ausschläge des Instruments stets innerhalb der Skale zu halten, wurde wenn nötig, ein geeigneter Graphitwiderstand in Serie mit dem Millivoltmeter geschaltet.

Die zu titrierende möglichst konzentrierte Fluoridlösung wird zunächst in einer Platinschale auf Phenolphthaleïn farblos neutralisiert

und dann mit möglichst wenig Wasser in das Elektrolyisiergefäß gespült. Nun sättigt man mit festem Natriumchlorid und verdünnt auf das Doppelte mit 96-proz. reinen Alkohol. Die Lösung soll jetzt nicht mehr als 100 cm³ betragen. Zur Rührung der Lösung, die unbedingt zur raschen Einstellung des Sondenpotentials erforderlich ist, wird ein lebhafter Strom von Kohlendioxyd in das offene Gefäß eingeleitet. Auf diese Weise wird einerseits der Luftsauerstoff genügend ferngehalten und andererseits eine erwünschte minimale Azidität der Lösung gesichert. Zur Titration verwendet man eine frisch aus Ferrichlorid hergestellte 0,1-normale Lösung, welcher zur Einstellung eines definierten Sondenpotentials ca. 1% Ferrochlorid zugesetzt wird. Natürlich kann das Ferrochlorid auch direkt in die mit Kohlendioxyd gesättigte Fluoridlösung gegeben werden. Damit scharfe Endpunkte erhalten werden, darf die Ferrichloridlösung nicht mehr als 0,01-n. freie Salzsäure enthalten, eine Acidität, welche ausreicht, um eine störende Hydrolyse der Lösung zu verhindern. Die Titration liefert fast symmetrisch verlaufende Titrationskurven von bilogarithmischem Charakter, mit dem Titrationsendpunkt an der steilsten Stelle der Kurve. Es empfiehlt sich, zur genauen Fixierung des Endpunktes, die Sondenpotentiale gegen den Ferrichloridverbrauch graphisch aufzutragen. Mit der beschriebenen Anordnung lassen sich Fluorionmengen bis zu 5 mgr auf 0,5 mgr genau bestimmen.

| 10 cm ³ 0,1-n. NaF + 10 cm ³ Alkohol titriert mit 0,33-m. FeCl ₃ | | | 20 cm ³ 0,05-n. NH ₄ F + 20 cm ³ Alkohol, titriert mit 0,33-m. FeCl ₃ | | |
|--|-------------------------------------|---------------------------------------|--|-------------------------------------|---------------------------------------|
| cm ³ FeCl ₃ V | Ausschläge ε des Millivoltmeters | $\frac{\Delta \varepsilon}{\Delta V}$ | cm ³ FeCl ₃ V | Ausschläge ε des Millivoltmeters | $\frac{\Delta \varepsilon}{\Delta V}$ |
| 0 | - 5 | 1 | 0 | -29 | 2,8 |
| 2 | - 3 | 1 | 3 | -20,5 | 0,5 |
| 4 | - 1 | 6 | 4 | -20 | 4 |
| 4,5 | + 2 | 30 | 4,25 | -19 | 8 |
| 4,7 | + 8 | 53 | 4,5 | -17 | 12 |
| 4,85 | +16 | 160 | 4,75 | -14 | 30 |
| 4,95 | +32 | 160 | 4,85 | -11 | 60 |
| 5,05 | +48 | 65 | 4,95 | - 5 | 130 ← |
| 5,20 | +58 | 45 | 5,05 | + 8 | 60 |
| 5,4 | +67 | 16 | 5,15 | +14 | 30 |
| 5,9 | +75 | 4 | 5,25 | +17 | 16 |
| 7,0 | +79 | | 5,5 | +21 | 10 |
| | | | 6,0 | +26 | 4 |
| | | | 7,0 | +30 | |

Endpunkt bei 4,95 = 18,85 mgr F
Sollwert = 19,00

Endpunkt bei 5,00 = 19,00 mgr F'
Sollwert = 19,00

| 20 cm ³ 0,02-m. NH ₄ F, mit NaCl gesättigt + 20 cm ³ Alkohol, titriert mit 0,33-m. FeCl ₃ | | | 0,5 cm ³ 0,1-n. NH ₄ F, mit NaCl gesättigt + 20 cm ³ Alkohol, titriert mit 0,33-m. FeCl ₃ | | |
|---|-------------------------------------|------------------------------------|---|-------------------------------------|------------------------------------|
| cm ³ FeCl ₃ V | Ausschläge ε des Millivoltmeters | $\frac{\Delta \epsilon}{\Delta V}$ | cm ³ FeCl ₃ V | Ausschläge ε des Millivoltmeters | $\frac{\Delta \epsilon}{\Delta V}$ |
| 0 | -20 | 4 | 0 | -43 | 71 |
| 1 | -16 | 8 | 0,07 | -38 | 100 |
| 1,5 | -12 | 12 | 0,14 | -31 | 200 |
| 1,75 | -9 | 45 | 0,19 | -21 | 275 |
| 1,85 | -4,5 | 50 | 0,23 | -10 | 290 |
| 1,95 | +0,5 | 50 | 0,26 | -1 | 265 |
| 2,05 | +5,5 | 45 | 0,29 | +7 | 165 |
| 2,15 | +9,0 | 25 | 0,32 | +12 | 128 |
| 2,25 | +11,5 | 27 | 0,39 | +21 | 85 |
| 2,50 | +18 | 16 | 0,46 | +27 | 40 |
| 3,00 | +26 | | 0,56 | +31 | |

Endpunkt bei 1,95 cm³ = 7,42 mgr F'
Sollwert = 7,60 „ „

Endpunkt bei 0,24 cm³ = 0,89 mgr F'
Sollwert = 0,95 „ „

| 0,2 cm ³ 0,1-n. NH ₄ F, mit NaCl gesättigt + 0,3 cm ³ Alkohol, titriert mit 0,33-m. FeCl ₃ | | | 25 cm ³ Fluoridlösung von unbekanntem Gehalt, gesättigt mit NaCl + 25 cm ³ Alkohol, titriert mit 0,33-m. FeCl ₃ | | |
|--|-------------------------------------|------------------------------------|--|-------------------------------------|------------------------------------|
| cm ³ FeCl ₃ V | Ausschläge ε des Millivoltmeters | $\frac{\Delta \epsilon}{\Delta V}$ | cm ³ FeCl ₃ V | Ausschläge ε des Millivoltmeters | $\frac{\Delta \epsilon}{\Delta V}$ |
| 0 | -35 | 75 | 0 | 38 | 1,0 |
| 0,04 | -32 | 120 | 10 | 28 | 1,6 |
| 0,060 | -26 | 450 | 15 | -20 | 7,3 |
| 0,095 | -11 | 480 | 18 | 0 | 14 |
| 0,120 | +7 | 210 | 18,5 | +7 | 20 |
| 0,160 | +21 | 195 | 18,75 | +12 | 28 |
| 0,190 | +27 | | 19,0 | +19 | 65 |
| 0,230 | +33 | | 19,2 | +32 | 70 |
| | | | 19,4 | +46 | 30 |
| | | | 19,6 | +52 | 10 |
| | | | 19,6 | +56 | |
| | | | 20,0 | | |

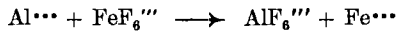
Endpunkt bei 0,100 cm³ = 0,38 mgr F'
Sollwert = 0,38 „ „

Endpunkt bei 19,25 cm³ = 73,79 mgr F'
Bestimmung als CaF₂ gab 72,68 „ „
„ „ PbClF „ 73,38 „ „

Die Genauigkeit der obigen Versuche ist mit den besten, auf Komplexbildung beruhenden Titrationen vergleichbar.

Zur Ausführung von Mikrobestimmungen verdünnt man die Ferrichloridlösung vorsichtig auf 0,33-m. und verwendet eine Mikrobürette, welche bei einem Fassungsvermögen von 2 cm³ noch 0,01 cm³ abzulesen erlaubt. Dem Titrationsgefäss gibt man ein Fassungsvermögen von ca. 20 cm³, und rührt die Fluoridlösung, welche auf wenige cm³ beschränkt sein muss, mit einem Kohlendioxydstrom, den man durch eine Kapillare einleitet. Auf diese Weise lassen sich noch wenige Milligramme Fluor auf 0,1 mgr genau bestimmen, wie aus den vorstehenden Beispielen ersichtlich ist.

Eine weitere Steigerung der Empfindlichkeit würde nur durch eine Komplexbildung zu erzielen sein, deren Bildungsenergie erheblich grösser ist als diejenige der FeF₆^{'''}-Ions. Diesen Bedingungen entspricht der analog gebaute Kryolithkomplex. Von Aluminiumion wird der Eisenkomplex weitgehend zersetzt im Sinne der Gleichung:



Wir fanden auch, dass man Fluorion neben AlF₆^{'''}-Ion mit Ferrichlorid titrieren kann. Andererseits verursacht ein Zusatz von Aluminiumsalz zu einer Fluoridlösung einen entsprechenden Minderverbrauch bei der Titration mit Eisenchlorid, worauf sich eine Titration des Aluminiums gründen lässt.

Danach wäre jedenfalls die Bildung des Kryolithkomplexes als Grundlage für eine direkte massanalytische Bestimmung des Fluorions geeignet, sofern sich eine genügend empfindliche Endpunktbestimmung finden lässt. Hier wäre an eine der empfindlichen Farbreaktionen (Bildung eines Farblackes) zu denken. Für die elektrometrische Endpunktbestimmung käme wegen der Unveränderlichkeit der Aluminiumvalenz nur eine Leitfähigkeitsmessung in Frage.

In früheren, zwei Jahre zurückliegenden Versuchen, hatten wir die grüne Fluoreszenz, welche Aluminiumion mit Morin gibt, auf ihre Tauglichkeit als Indikator bei der quantitativen Fällung des Aluminiumions mit Hydroxylion geprüft. Wir fanden aber die Änderung der Fluoreszenz selbst unter den günstigsten Beleuchtungsverhältnissen nicht deutlich genug und vor allem nicht rasch genug sich einstellend. Dieselben Mängel zeigten sich nun auch, wenn Fluorion zur Bindung des Aluminiumions verwendet wurde.

Kürzlich hat nun *I. H. de Boer*¹⁾ eine sehr empfindliche und zugleich typische Reaktion auf Fluorion mitgeteilt: Eine saure Lösung der gelben Alizarinsulfosäure gibt auf Zusatz eines Zirkonsalzes eine rote Färbung, die so intensiv ist, dass noch 0,03 mgr Zirkon in 5 cm³ auf diese Weise erkannt werden können. Auf Zusatz von Fluorion tritt rasch ein Umschlag nach gelb, der Farbe des freien Farbstoffes, ein. Offenbar kommt es hierbei zur Bildung eines Zirkonfluorid-anions, wobei der Farbstoff freigesetzt wird. Die Schärfe der Reaktion hängt in empfindlicher Weise

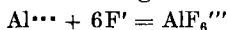
¹⁾ Chem. Weekblad **21**, Nr. 35 (1924).

von der Acidität der Lösung ab. Trotzdem scheint es *I. H. de Boer* gelungen zu sein, die Reaktion zu einer massanalytischen Bestimmung der Fluorions zu verwenden, deren Einzelheiten er für eine spätere Mitteilung ankündigt.

Nach unseren Erfahrungen und den Versuchen von *H. Schnorf* aus diesem Laboratorium steht die Hydrolyse der Zirkonsalzlösung und die damit zusammenhängende langsame Einstellung der Farbe in der Nähe des Endpunktes der Verwendung von *I. H. de Boer's* Reaktion zur Titration von Fluorion erschwerend im Wege. Dass sich indessen für ein beschränktes Konzentrationsgebiet brauchbare Titrationsen auf die Bildung von Farbblacken gründen lassen, haben z. B. die Versuche von *C. Brenner*¹⁾ gezeigt. Den angekündigten Einzelheiten über die Zirkontitration von *I. H. de Boer* darf man daher mit besonderem Interesse entgegensehen.

Auf der Suche nach Farbstoffen, die in neutraler bis saurer Lösung kolloiddisperse bis lösliche Farbblacke bilden, wurden wir von Herrn *Anderau* u. a. auf die Hexaoxy-anthrachinon-disulfosäure aufmerksam gemacht. Dieser Farbstoff zeigte ein der Alizarinsulfosäure ähnliches Verhalten: In der salzsauren Lösung bildete er einen blauen Zirkonlack, während auf Zusatz eines Fluorids die ursprüngliche rotviolette Farbe des Farbstoffes wieder hergestellt wurde. Abgesehen von der beschränkten Empfindlichkeit erwies sich diese Reaktion nicht genügend umkehrbar, um als Grundlage für eine verfeinerte Fluoriontitration für uns in Frage zu kommen.

Es fragte sich nun, ob und wie genau die Reaktion:



konduktometrisch verfolgt werden kann, wobei die vollendete Bindung der Fluorionen durch ein Minimum der Leitfähigkeit gekennzeichnet sein müsste. Wir fanden, dass auch diese Reaktion in neutraler Lösung ausgeführt werden muss, damit der Endpunkt deutlich erkennbar wird. Um eine Vorstellung von der Empfindlichkeit der Methode zu geben, führen wir im folgenden ein Beispiel aus einer Versuchsreihe an, die Herr *Rubli* auf unsere Veranlassung im hiesigen Laboratorium ausgeführt hat.

Eine neutrale Lösung von 10 cm³ 0,1-n. NH₄F-Lösung wurde auf ca. 50 cm³ verdünnt und nun mit 0,33-n. AlCl₃ ohne weitere Zusätze titriert, unter Verwendung des Wechselstroms der Lichtleitung und der Elektronenröhre als Indikator²⁾. Als Titrationsgefäß diente ein etwa 100 cm³ fassendes Becherglas, in welches am Boden zwei 5 mm lange Platindrähte als Elektroden eingeschmolzen waren. Die Lösung wurde mechanisch gerührt, wobei darauf geachtet wurde, dass weder der Rührer, noch eingewirbelte Luftblasen bis in die Verbindungslinie der Elektroden hinunter gelangten.

¹⁾ Diss. Zürich 1919; Helv. **3**, 90 (1920).

²⁾ *W. D. Treadwell*, Helv. **8**, 89 (1925).

| | | | | | | | | | | | |
|---|-----|----|----|----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| cm ³ AlCl ₃ 0,33-m. | 0 | 1 | 2 | 3 | 3,5 | 4,0 | 4,5 | 5,0 | 5,5 | 6,5 | 7,5 |
| Ausschläge des Millivoltmeters | 103 | 98 | 93 | 87 | 84 | 81 | 79 | 77 | 79 | 82 | 86 |
| Änderung der Leitfähigkeit . . | -5 | -5 | -6 | -6 | -6 | -4 | -4 | +4 | +3 | +4 | |

Durch einen Zusatz von Alkohol konnten etwas deutlichere Endpunkte erzielt werden. Dagegen lässt sich bei der konduktometrischen Titration vom wirksamsten Mittel zur Vervollständigung des Umsatzes, nämlich der Sättigung der Lösung mit Alkalichlorid, kein Gebrauch machen. Schon eine der Fluoridmenge äquivalente Menge Natriumchlorid bewirkte bei sonst gleichen Bedingungen, wie im obigen Beispiel, eine Verflachung des Endpunktes bis zur Grenze der Erkennbarkeit.

Zu einer endgültigen Beurteilung der konduktometrischen Methode sind noch weitere Versuche erforderlich. Einstweilen möchten wir der Titration mit Ferrichlorid den Vorzug geben, schon wegen der allgemeinen Verwendbarkeit, welche die potentiometrische Methode mit sich bringt.

Zürich, Chem.-analyt. Laboratorium der Eidg. Techn. Hochschule.

Recherches sur la déshydratation catalytique des systèmes phénols-alcools II. Les systèmes naphhtols-alcools

par W. Plüss.

(11. VII. 25.)

Dans un travail récent¹⁾ nous avons parlé de l'action catalytique de l'alumine sur différents systèmes phénols ou naphhtols-alcool méthylique et nous avons montré que le mécanisme de la réaction consiste en une déshydratation et une réduction simultanées, ce qui explique l'élimination des hydroxyles phénoliques et la formation d'hydrocarbures méthylés.

Le système phénol-alcool éthylique ne nous a pas fourni d'hydrocarbures, mais des corps renfermant de l'oxygène. On peut expliquer ce phénomène par le fait que, soumis à l'action déshydratante de l'alumine, l'alcool éthylique donne de l'éthylène et non un mélange d'oxyde de carbone et d'hydrogène comme son homologue inférieur.

Les présentes recherches ont confirmé pleinement nos vues sur le mécanisme de la réaction: ainsi qu'on le verra, les systèmes naphhtols-alcool méthylique donnent naissance à des méthyl-naphhtalènes, et les systèmes naphhtols-alcool éthylique et homologues supérieurs à des dérivés oxygénés dont nous n'avons pas poursuivi l'étude.

¹⁾ Briner, Paillard et Plüss, Helv. 7, 1046—56 (1924).

ÉTUDE DES MÉTHYL-NAPHTALÈNES.

Une revue de la littérature montre que ce sont surtout les mono- et diméthyl-naphtalènes, qui sont les mieux étudiés. Nous relèverons surtout les travaux de *Lesser*¹⁾ sur la nitration des dérivés monométhylés α et β , de *Steiger*²⁾ sur la sulfonation de l' α -méthyl-naphtalène à l'aide de la chlorhydrine sulfurique, de *Weissgerber* et *Kruber*³⁾ sur la séparation des isomères des diméthyl-naphtalènes du goudron par sulfonation. On n'a isolé jusqu'à présent du goudron qu'un seul triméthyl-naphtalène, et *Tammann* a indiqué quelques constantes de deux tétraméthyl-naphtalènes, également tirés du goudron.

Notre mode opératoire donne de bons rendements en dérivés méthylés tri et tétra. Nous avons étudié particulièrement ces corps et nous avons laissé de côté les mono- et diméthyl-naphtalènes qui sont mieux connus et que l'on retire du goudron.

Bien que nous ayons fait varier largement les conditions opératoires, nous avons toujours obtenu un mélange très complexe dont nous n'avons pas exécuté une étude complète; à titre comparatif nous avons tenté quelques essais avec le naphtalène et le β -naphtalène-sulfonate de potassium et l'alcool méthylique.

Essais préliminaires.

Nous avons d'abord procédé à quelques essais avec le naphtalène, mais celui-ci ne subit aucune transformation, si l'on fait couler sa dissolution dans l'alcool méthylique sur de l'alumine chauffée à 420°. Nous avons essayé aussi de faire arriver goutte à goutte du méthanol sur un mélange d'alumine et de naphtalène-sulfonate de potassium, maintenu également à 420°.

Il se produit des substances malodorantes, provenant de la décomposition de l'acide sulfonique dans un milieu réducteur. Le produit issu de la transformation et séparé des résines, se présente sous forme d'un corps solide, très soluble dans le benzène et le toluène, moins bien dans l'éther de pétrole et l'alcool. Nous l'avons recristallisé dans un mélange de toluène et d'alcool et nous avons obtenu de petites tablettes blanches accusant un point de fusion de 144—145°. Le rendement est très mauvais et nous avons renoncé à continuer ces recherches.

Essais avec le β -naphtol.

Les conditions opératoires sont les mêmes que celles décrites dans la dernière publication; nous avons cependant diminué l'excès d'alcool, ayant trouvé toujours de grandes quantités de ce corps non transformé. Le catalyseur, constitué par de l'alumine, doit être renouvelé très sou-

¹⁾ *Lesser*, A. **402**, 2—40 (1914).

²⁾ *Steiger*, Thèse 1923, Genève; Bad. Anilin- und Sodafabr., Brevet suisse 87 895, 21. 6. 1917.

³⁾ *Weissgerber* et *Kruber*, B. **52**, 346 (1919).

vent, car après une certaine durée, l'huile qui s'écoule du four devient presque noire, et renferme des résines en grandes proportions. L'inactivation progressive du catalyseur est non seulement due aux résines qui l'encrassent, mais aussi à une quantité considérable de naphthol, qui, malgré la haute température, reste fixé sur l'alumine.

L'huile résultant de l'opération est lavée avec une lessive de potasse, afin d'enlever la majeure partie du naphthol, puis distillée directement dans le vide à l'aide d'une bonne colonne à fractionner. A 12 mm l'huile passe de 102 à 150°. Le résidu renferme un corps solide cristallisé, il s'agit du même tétraméthyl-naphthalène que nous avons déjà décrit¹⁾. A la suite de maintes recristallisations on l'obtient à l'état pur (point de fusion 107—108°).

Les fractions d'huile distillant entre 102—130° sont peu abondantes, la plupart de notre produit passe de 130 à 150°. En voici deux analyses :

Fraction 131—135°:

| | | | |
|--|----------------------------|---------|-----------------------------|
| 0,1074 gr. de subst. ont donné | 0,3619 gr. CO ₂ | et | 0,0785 gr. H ₂ O |
| calculé pour C ₁₃ H ₁₄ | C 91,71 | H 8,29% | |
| trouvé | „ 91,90 | „ 8,18% | |

Fraction 142—145°:

| | | | |
|--|----------------------------|---------|-----------------------------|
| 0,1224 gr. de subst. ont donné | 0,4106 gr. CO ₂ | et | 0,0917 gr. H ₂ O |
| calculé pour C ₁₃ H ₁₄ | C 91,71 | H 8,29% | |
| trouvé | „ 91,49 | „ 8,38% | |

Ainsi qu'on voit, l'analyse correspond à des dérivés triméthylés. Toutes les fractions comprises entre 102 et 150° sont colorées en jaune clair et n'abandonnent pas de corps solides, même si on les refroidit à - 15°.

Essais de sulfonation.

Nous avons effectué plusieurs essais de sulfonation de notre tétraméthyl-naphthalène en le traitant avec de l'acide sulfurique de 98% à différentes températures, soit à froid, à 40° et à 70°²⁾. Au début de la réaction, la masse prend une coloration violette qui vire au brun-noir, et finalement il se forme une substance solide bloquant l'agitateur. Si on la verse dans l'eau glacée, on obtient une solution noire qui ne contient que des produits de décomposition. Supposant que l'acide sulfurique attaque beaucoup trop violemment, nous avons répété nos essais en nous servant de la chlorhydrine sulfurique, que nous avons fait réagir sur l'hydrocarbure dissous dans le tétrachlorure de carbone. Nous avons ainsi recueilli une petite quantité d'un acide sulfonique très impur.

Essais de nitration.

Lesser³⁾ au cours de ses recherches sur la nitration des méthyl-naphthalènes s'est servi de l'acide nitrique fumant, qu'il fait réagir sur

¹⁾ Briner, Paillard, Plüss, loc. cit.

³⁾ Lesser loc. cit.

²⁾ Weissgerber et Kruber, loc. cit.

les carbures dissous dans l'acide acétique glacial. Nous avons dirigé nos opérations d'après ces indications. Les meilleurs résultats ont été trouvés en travaillant comme suit :

On dissout 70 gr. de la fraction 142—150° (12 mm) dans 100 gr. d'acide acétique glacial et on ajoute à ce mélange maintenu à 5—10° goutte à goutte 50 gr. d'acide nitrique 65%. Dès que l'on a introduit quelques gouttes de cet acide, la solution devient verte, puis jaune et, vers la fin de l'opération, brune. En même temps il se produit un précipité cristallisé. Le corps obtenu, reposé à 0°, filtré et lavé à l'alcool, se présente sous forme de cristaux jaunes : rendement 26 gr. Recristallisé dans l'alcool il est reçu en jolies aiguilles, fondant à 142—143°.

| | | | |
|----------------------|--------------|--|---------------|
| 0,2843 gr. de subst. | ont donné | 17,1 cm ³ N ₂ | (23°, 731 mm) |
| | calculé pour | C ₁₃ H ₁₃ O ₂ N | N 6,51% |
| | trouvé | | „ 6,64% |

Le corps obtenu est donc un dérivé mononitré d'un triméthyl-naphtalène.

Toutes les huiles à point d'ébullition supérieur à 135° sous 12 mm ont fourni par nitration le même corps solide avec un rendement variant de 15 à 30% du poids de la matière première, selon la fraction étudiée. La liqueur mère de la nitration est un mélange de corps nitrés.

Ni en le refroidissant à —15°, ni en le chauffant et en le traitant avec de l'acide nitrique fumant, nous n'avons pu recueillir de substances solides. Si on le verse dans la glace, il se forme une masse pâteuse dont nous avons vainement essayé d'extraire un dérivé cristallisé. Fractionnés dans le vide, après séparation du dissolvant, ces huiles ne cristallisent pas, même à —70°.

Les fractions ayant un point d'ébullition inférieur, soit 102—135° à 12 mm., n'ont pas donné de corps solides par nitration. Nous supposons qu'il doit s'agir d'un mélange très complexe et comme on obtient par nitration d'un seul carbure plusieurs isomères liquides, il est évident, qu'un mélange de carbures se comporte de la même façon.

Nitration du tétraméthyl-naphtalène.

Tous nos essais de nitration de cette substance ont échoué. Nos opérations ayant démontré que l'attaque par l'acide nitrique était plus difficile, nous avons employé de l'acide fumant. Le produit résultant de la réaction, versé sur de la glace, abandonne un corps solide qui se transforme de nouveau en huile, si on essaye de le cristalliser.

Réduction du dérivé mononitré du triméthyl-naphtalène.

Pour la réduction de ce corps nous avons procédé d'après les indications de Lesser. Au lieu de distiller à la vapeur d'eau comme cet auteur, nous avons filtré l'amine après un traitement à la potasse (un sel acétique de l'amine ne s'est formé qu'en petite quantité) et nous l'avons distillé dans le vide. L'amine forme de jolis cristaux blancs, sensibles à la lumière

(point d'ébullition 198—200° à 12 mm.) qui, recristallisés dans l'éther de pétrole, présentent des tablettes fusibles à 115—116°.

L'amine se dissout difficilement dans l'acide chlorhydrique, mieux dans l'acide sulfurique. Nous l'avons diazotée et copulée avec du β -naphthol. Il se forme une matière colorante rouge, qui, à l'état sec, est une poudre bronze. Celle-ci est peu soluble dans l'eau bouillante, mais soluble dans l'alcool. Le sel R, copulé avec l'amine diazotée, n'a pas fourni de matière colorante. Afin de nous rendre compte de sa structure, nous avons tenté la réduction de l'amine, mais cet essai a échoué.

Essai avec le β -naphthol sous pression réduite.

Afin de voir l'influence de la pression, nous avons travaillé à 40 mm. en faisant agir une solution alcool méthylique-naphthol sur l'alumine chauffée à 380°. La réaction n'a pas marché comme à la pression ordinaire, car le naphthol n'a pas été attaqué. L'alcool subit la décomposition connue en oxyde de carbone et hydrogène, mais on a pu recueillir des quantités appréciables de formol, ce qui ne se produit pour ainsi dire pas à la pression normale.

Essai avec l' α -naphthol.

L' α -naphthol se transforme comme son isomère β en dérivés méthylés de la naphthaline. Nous n'avons cependant pas trouvé des hydrocarbures solides, aussi nous n'avons pas poursuivi cette étude.

SYSTÈMES NAPHTOL-ALCOOLS ÉTHYLIQUE, BUTYLIQUE, AMYLIQUE.

Nous avons vu au cours du travail précédent que le système phénol-alcool éthylique, après traitement par l'alumine, donne lieu à la formation de corps contenant de l'oxygène¹). Nous avons tiré certaines conclusions sur le mécanisme de la réaction, et il était intéressant de répéter ces essais avec le naphthol. 80 gr. de naphthol, mêlé à de l'alcool éthylique, ont donné 25 gr. d'une huile, qui distille entre 140—190° sous 9 mm. L'analyse indique une forte proportion d'oxygène. Il ne s'agit pas de l'éther éthylique du naphthol que *Sabatier*²) a obtenu d'une façon analogue en employant la thorine comme catalyseur, mais de corps contenant plusieurs groupes éthyles fixés au noyau. Les mélanges naphthol-alcools butylique ou amylique fournissent également des huiles avec un mauvais rendement, si on les soumet à l'action catalytique de l'alumine. Ces produits de transformation ont une constitution probablement analogue à ceux que l'on obtient avec l'alcool éthylique, car l'analyse y a démontré aussi la présence d'oxygène.

SYSTÈME PHÉNÉTOL-ALCOOL MÉTHYLIQUE.

Le but de cet essai était de nous rendre compte, si en remplaçant le phénol par son éther, on obtiendrait des hydrocarbures. Les résultats ont prouvé que le phénétol reste inattaqué.

¹) *Briner, Paillard, Plüss*, loc. cit.

²) *Sabatier*, la catalyse.

Essais avec d'autres catalyseurs.

L'alumine a été remplacée par l'oxyde de zinc et par l'aluminium: nous avons observé une légère déshydratation de l'alcool, mais ni le phénol ni le naphthol n'ont été transformés.

Résumé.

Sous l'influence de l'alumine utilisée comme catalyseur, les systèmes α - ou β -naphthol-alcool méthylique donnent des hydrocarbures et en particulier des dérivés tri- et tétra-méthylés du naphthalène. Il est impossible de séparer les différents dérivés par fractionnement. Une séparation par d'autres voies (sulfonation, nitration) n'a pas donné de résultats à une seule exception près: nous avons isolé le dérivé mononitré d'un triméthyl-naphthalène. Si on remplace l'alcool méthylique par ses homologues, on obtient des corps contenant de l'oxygène.

Laboratoire de Chimie technique et théorique de
l'Université de Genève, juin 1925.

A propos de la séparation du zirconium d'avec le fer

par **P. Wenger** et **M. Müller**.

(20. VII. 25.)

Cet exposé a pour but de mettre au point les divergences qui se sont produites dans différents travaux faits au laboratoire de chimie analytique à propos de la séparation de l'oxyde de zirconium et de l'oxyde ferrique.

M. *Wunder* et B. *Jeanneret*¹⁾ dans la thèse: *Contribution à l'étude de la zircone*, ont établi que l'oxyde de zirconium n'est pas désagrégé par le carbonate de sodium en fusion et qu'il reste inattaquable après cette opération par l'acide chlorhydrique concentré. Ayant d'une part constaté que le carbonate de sodium n'attaque pas la zircone et d'autre part que cet oxyde ne subit aucune altération par un traitement à l'acide chlorhydrique, ces auteurs ont cherché à étendre cette méthode à la séparation et au dosage des oxydes du zirconium, du fer et de l'aluminium.

M. *L. Weiss* et W. *Trautmann*²⁾ ont critiqué cette méthode d'analyse. D'après ces auteurs, il est inexact qu'on puisse, après une fusion, en reprenant par l'eau, puis par l'acide chlorhydrique, séparer d'abord les oxydes de silicium et d'aluminium d'avec les oxydes de zirconium et du fer et ensuite l'oxyde de zirconium de l'oxyde ferrique. Ils ont trouvé des valeurs beaucoup trop fortes pour l'oxyde ferrique et trop faibles pour l'oxyde de zirconium et pensent que la méthode est inutilisable.

M. *Wenger* et Mlle *Wuhrmann*³⁾ dans leur étude sur la séparation du fer, de l'aluminium, du chrome, du glucinium, du titane et du zirconium, avaient constaté, qu'après traitement des trois oxydes de fer, titane et zirconium, par le carbonate de sodium, et lavage par l'acide chlorhydrique, le zirconium passait en partie dans la solution.

M. *Wenger* et J. *Morel*⁴⁾ ont répété les expériences des prédécesseurs. Selon eux, le traitement au carbonate de sodium amène une modification dans la zircone qui la rend attaquant par l'acide chlorhydrique.

¹⁾ Z. anal. Ch. **50**, 733 (1911). ³⁾ Ann. chim. anal. chim. appl. [2] **1**, 337 (1919).

²⁾ Z. anal. Ch. **51**, 303 (1912). ⁴⁾ Ann. chim. anal. chim. appl. [2] **3**, 139 (1921).

Le but de notre travail a été de chercher, dans quelles conditions on pourrait empêcher la formation du zirconate de sodium, qui se forme par fusion avec le carbonate de sodium en quantité variable suivant la température et la durée de fusion. Nous avons fait de nombreux essais en modifiant les différents facteurs intervenant dans cette réaction et nous avons trouvé que les conditions, qui diminuent le plus possible la formation du zirconate de sodium, sont les suivantes.

Nous ajoutons au mélange intime des oxydes de fer et de zirconium, 6 fois leur poids de carbonate de sodium et nous fondons dans un creuset de platine. La fusion est maintenue pendant deux heures, *le creuset étant toujours ouvert*. On laisse refroidir; le culot sorti du creuset est dissous dans l'eau chaude. Le résidu, contenant le fer, la zircone et le zirconate de sodium, est filtré avec des filtres durcis, lavé avec une solution diluée de nitrate d'ammonium, incinéré et calciné très fortement au chalumeau. Nous avons traité le résidu de cette calcination dans un becher pendant deux heures avec de l'acide chlorhydrique concentré au bain-marie. Le fer et le zirconate de sodium passent en solution, tandis que la zircone, ZrO_2 , reste inattaquée. On filtre, on lave à l'acide chlorhydrique dilué jusqu'à ce que la zircone apparaisse parfaitement blanche sur le filtre; on calcine fortement et on pèse. Le fer est précipité dans la solution par l'ammoniaque et dosé comme oxyde ferrique.

Conclusions.

L'oxyde de zirconium, ZrO_2 , forme par fusion avec le carbonate de sodium, des quantités variables de zirconate de sodium qui dépendent de la température, de l'oxydation due au milieu, de la durée de la fusion, de l'état de pulvérisation et de l'intensité de calcination de l'oxyde de zirconium avant la fusion. La concentration de l'eau de lavage et la durée de ce dernier ont également une influence sur la teneur en zirconate; celui-ci, en effet, étant insoluble dans l'eau, mais soluble dans l'acide chlorhydrique, s'hydrolyse facilement. Dans nos expériences, nous avons pu abaisser la teneur en zirconate jusqu'à 0,5%; par conséquent, bien que le procédé ne soit pas théoriquement quantitatif, on peut cependant utiliser la fusion au carbonate de sodium, puis la dissolution subséquente dans l'acide chlorhydrique pour séparer le fer d'avec le zirconium:

1° lorsqu'on est en présence d'une analyse technique n'exigeant pas des résultats absolus;

2° lorsqu'on a un mélange contenant beaucoup de fer et peu d'oxyde de zirconium.

Enfin, ceci explique pourquoi, dans leurs conditions, MM. *Wunder* et *Jeanneret*, ont pu arriver à une séparation pratique.

Genève, Laboratoire de Chimie analytique de l'Université.

Zur Biochemie der Erdalkalien

von Ernst Hodel.

(21. VII. 25.)

Da das Strontium in seinen chemischen Eigenschaften eine Mittelstellung zwischen Calcium und Barium einnimmt, so hat man geglaubt, dass das Strontium sich toxikologisch auch entsprechend verhalten müsse, dass es also giftiger als das Calcium und weniger giftig als das Barium sein. Zahlreiche Versuche verschiedener Forscher haben aber ergeben, dass, wenn man von der sogenannten Salzwirkung, einer Reaktion, die alle Salze geben, absieht, das Strontium relativ ungiftig ist.

In einer Reihe von Wirkungen auf den Organismus ähnelt das Strontium dem Calcium sehr. In der Grösse der Blutdrucksteigerung steht das Strontium zwischen dem schwächeren Calcium und dem stark wirkenden Barium. Das Calcium hat in der Herztherapie oft zu schwache Wirkungen, das Barium ist wegen seiner grossen Giftigkeit zu gefährlich, und so ist infolge relativer Ungiftigkeit das Strontium in seiner Wirkung auf Blutdruck und Herzschlag bisweilen das praktisch geeignetste.

Man ist versucht, anzunehmen, dass das Strontiumion direkt das Calciumion zu ersetzen vermag, wie dies z. B. beim Bromion gegenüber dem Chlorion der Fall ist. Das Bromion kann das Chlorion verdrängen, und der tierische Organismus unterscheidet in mancherlei Hinsicht nicht zwischen den beiden Halogenen, z. B. bei Bereitung der Magensäure, er ist, wie sich *W. Straub* ausdrückte, für ihre Differenzen „farbenblind“. Es lag die Frage nahe, wie er sich gegenüber den beiden Erdalkalien verhält. Zunächst war zu untersuchen: Wie reagiert der tierische Organismus bei Zufuhr isomolarer Mengen beider Salze? Und dann, wird das Strontiumion schneller als das Calciumion ausgeschieden? Vermag der Körper überhaupt erhebliche Quantitäten Strontiumion zu deponieren, und eventuell wo? — Nach den Erfahrungen mit andern Salzen war speziell an Leber und Haut zu denken.

Injiziert wurden beim Tierversuch stets Lösungen, die Calciumion und Strontiumion nebeneinander enthielten, und im Blut, Harn und in verschiedenen Organen wurde das Verhältnis $\text{Ca}^{++}:\text{Sr}^{++}$ bestimmt.

Bestimmungsmethodik.

Da mir keine einwandfreie Trennung von Calciumion und Strontiumion zur Verfügung stand, habe ich die beiden Erdalkalitionen nach indirekter Methode bestimmt. Das Prinzip ist kurz folgendes: Calciumion und Strontiumion werden als Oxalate gefällt, dann wird einerseits oxydimetrisch der Oxalsäurerest bestimmt, andererseits auf gravi-

metrischem Wege das Gewicht der Oxalate ermittelt. Die Gewebe, das Blut etc. werden mit reiner, rauchender Salpetersäure verascht, wobei nur die anorganischen Bestandteile zurückbleiben, die mit Wasser ausgezogen werden.

Da aber der Organismus stets, sowohl organisch wie anorganisch gebundenen Phosphor enthält, so liegen Calcium- und eventuell vorhandenes Strontiumion nach der Veraschung als wasserunlösliche Phosphate vor, und dadurch würde ein Teil der Erdalkalien der Bestimmung verloren gehen. Calciumphosphat und Strontiumphosphat sind aber in verdünnter Essigsäure leicht löslich, und da die entsprechenden Oxalate in diesem Reagenz unlöslich sind, lassen sich Calciumion und Strontiumion in essigsaurer Lösung quantitativ mit Ammoniumoxalat fällen.

In einem ersten Versuche (A) wurden in einer wässrigen Lösung von Calciumchlorid resp. Strontiumchlorid mit Ammoniumoxalat die Erdalkalien gefällt, dann wurde in einem zweiten in essigsaurer Lösung die Fällung bewirkt und in einem letzten Versuch in wässriger Lösung gefällt und nachträglich noch Essigsäure hinzugefügt. Die oxydometrische Bestimmung der Erdalkalien wurde nach der etwas abgeänderten Methode von *Kramer* und *Tisdall*¹⁾ ausgeführt. Von einer Calciumchlorid- bzw. Strontiumchloridlösung werden 2 cm³ in ein Zentrifugerröhrchen abpipettiert, 1 cm³ dest. Wasser, dann 2 cm³ einer kaltgesättigten Ammoniumoxalatlösung hinzugegeben, auf dem Wasserbad eine Viertelstunde erhitzt, häufig geschüttelt und wenigstens 2 Stunden lang stehen gelassen. Nun zentrifugiert man den Niederschlag während 10 Minuten ab, worauf die überstehende Flüssigkeit mit Hilfe einer feinen Capillare abgesogen wird. Nach Zusatz von 2 cm³ einer 2-proz. Ammoniakflüssigkeit wird wiederum 5 Minuten lang zentrifugiert, dann das Waschen noch 2—3 mal wiederholt und mit 2 cm³ 2-n. Schwefelsäure versetzt. Schliesslich wird noch auf dem Wasserbad erwärmt und mit 0,01-n. Kaliumpermanganat bis zur bleibenden Rosafärbung titriert. Die Anzahl verbrauchter cm³ 0,01-n. KMnO₄, multipliziert mit 0,2, ergibt die mgr Ca⁺⁺, multipliziert mit 0,44 die mgr Sr⁺⁺ in den vorliegenden 2 cm³ der Versuchslösungen.

Im Parallelversuch (B) wurde in essigsaurer Lösung gefällt, indem ich im Ansatz das Wasser durch 1 cm³ n. Essigsäure ersetzte, während bei der letzten Bestimmung (C), 2 cm³ Ammoniumoxalatlösung direkt zur untersuchenden Flüssigkeit gegeben, und nach der Fällung noch 1 cm³ n. Essigsäure zugesetzt wurde. Die gefundenen Werte stimmten in gutem Masse miteinander überein.

Bezüglich des erlaubten Fehlers nahm ich als Grenze das Volum eines Tropfens der Kaliumpermanganatlösung, das im Mittel aus zahlreichen Bestimmungen 0,04 cm³ betrug. Für die Calciumchloridlösung ergibt sich dann ein Fehler von 3,2%, für die Strontiumchloridlösung ein solcher von 5,8%.

¹⁾ Journ. biol. Chem. 47, 475 (1921).

Calciumchloridlösung (ca. 0,0033-m. auf Ca[·] bezogen).
2 cm³ CaCl₂-Lösung

| | cm ³ KMnO ₄ | mgr Ca [·] in 2 cm ³ | mgr Ca [·] in 10 cm ³ | Mittel | |
|-----|--------------------------------------|---|--|--------|--|
| (A) | 1,250 ¹⁾ | 0,245 | 1,23 | 1,21 | wässrige Lösung |
| | 1,240 | 0,243 | 1,22 | | |
| | 1,220 | 0,240 | 1,20 | | |
| | 1,215 | 0,238 | 1,19 | | |
| (B) | 1,220 | 0,239 | 1,20 | 1,20 | essigsäure Lösung |
| | 1,225 | 0,240 | 1,20 | | |
| (C) | 1,245 | 0,240 | 1,20 | 1,21 | wässrige Lösung nachträglich essigsauer |
| | 1,220 | 0,244 | 1,22 | | |

Strontiumchloridlösung (0,00167-m. bezogen auf Sr[·], 1,46 mgr in 10 cm³).
2 cm³ SrCl₂-Lösung

| | cm ³ KMnO ₄ | mgr Sr [·] in 2 cm ³ | mgr Sr [·] in 10 cm ³ | Mittel | |
|-----|--------------------------------------|---|--|--------|--|
| (A) | 0,655 ¹⁾ | 0,282 | 1,41 | 1,41 | wässrige Lösung |
| | 0,680 | 0,293 | 1,47 | | |
| | 0,645 | 0,278 | 1,39 | | |
| | 0,635 | 0,274 | 1,37 | | |
| (B) | 0,650 | 0,280 | 1,40 | 1,40 | essigsäure Lösung |
| | 0,650 | 0,280 | 1,40 | | |
| (C) | 0,635 | 0,274 | 1,37 | 1,39 | wässrige Lösung nachträglich essigsauer |
| | 0,660 | 0,285 | 1,42 | | |

Nun wurde eine Mischung von gleichen Volumina der beiden Lösungen analysiert, oxydimetrisch einerseits, gravimetrisch andererseits. Bei der letzteren Bestimmung wandte ich 10 cm³ der Lösung an, versetzte mit 2 cm³ n. Essigsäure, fällte mit 5 cm³ kaltgesättigter Ammoniumoxalatlösung und liess über Nacht stehen. Abfiltriert wurde durch ein Glasfilter 12 G3/5—7 der Firma *Schott & Gen.*, Jena, und ausgewaschen mit 2-proz. Ammoniakflüssigkeit.

Die Titrationen ergaben:

0,920, 0,920, 0,935, 0,915[·]cm³ KMnO₄, im Mittel 0,922 cm³ (noch mit dem Titer 0,980 zu multiplizieren); ferner betrug das Gewicht der Oxalate 3,3, 3,3, 3,3 mgr. Die Berechnung von Ca[·] und Sr[·] gestaltet sich nun folgendermassen: Man berechnet aus den gefundenen cm³ KMnO₄ das Gewicht des Oxalates, dies ergibt im vorliegenden Falle: 1,99 mgr in 10 cm³. Dann rechnet man aus, wieviel Ca[·], resp. Sr[·] an diese Menge Oxalat gebunden sein müsste, wenn nur eines der beiden Erdalkalisalze in Lösung vorhanden gewesen wäre. Handelt es sich um ein Gemisch, so müssen die mgr CaC₂O₄ + SrC₂O₄ zwischen diesen beiden Grenzwerten liegen. Das Resultat lässt sich leicht graphisch ermitteln. Meine Bestimmung ergab:

CaC₂O₄ = 1,9 mgr und

SrC₂O₄ = 1,4 mgr. Das molare Verhältnis von Ca[·]:Sr[·] errechnet sich zu **1 : 0,6**, während es tatsächlich 1 : 0,55, aufgerundet 1 : 0,6 beträgt.

¹⁾ Die Zahlen sind noch mit dem Titer 0,980 zu multiplizieren.

Tierversuche.

Die ersten Versuche an Kaninchen scheiterten an der grossen Giftigkeit bei intravenöser Zuführung. Immerhin konnte ich beim Vergleich z. B. von 2 Blutproben, von denen die eine 5 Minuten nach der Infusion, die andere nach dem Tode entnommen war, eine ausserhalb der Fehlergrenzen liegende Verminderung des Verhältnisses Ca^{..}:Sr^{..} feststellen.

| | Ca ^{..} in mgr | Sr ^{..} in mgr | Ca ^{..} :Sr ^{..} |
|--|----------------------------|----------------------------|------------------------------------|
| Blut nach 5 Minuten 10 cm ³ . | 2,4 | 6,7 | 1:1,0 |
| Leichenblut 10 cm ³ | 2,9 | 5,0 | 1:0,8 |

Ich bin deshalb später in der Art vorgegangen, dass ich nicht die reinen Erdalkalisalzlösungen injizierte, sondern zu ihrer Entgiftung ihre Antagonisten zufügte. Zur Anwendung gelangte eine Lösung, die im Liter enthielt:

- 0,2-m. Ca^{..} = 8,014 gr
- 0,2-m. Sr^{..} = 17,526 „
- NaCl = 10,0 „
- KCl = 1,0 „

eine Zusammensetzung, die eine starke Diurese bewirkte.

Ein männliches Kaninchen vom Gewicht 2,348 kg wurde mit 2,0 gr Urethan in 25 cm³ Wasser narkotisiert und nach 3 Stunden operiert. In die Vena jugularis ext. wurde injiziert und aus der Arteria carotis das Versuchsblut entnommen. Die Harnblase wurde aufgeschnitten, entleert und mit einer Canüle versehen, um den diuretischen Harn in ein Messröhrchen zu leiten. Die Menge des Normalharnes betrug 52,9 cm³. Nach einer Blutentnahme von 4,2 cm³ wurden während 20 Minuten 10 cm³ Lösung injiziert, darauf wartete ich 15 Minuten und entnahm rasch 10 cm³ Blut (I). Dann injizierte ich 10 cm³ während 25 Minuten und gewann nach einer Ruhepause von 20 Minuten 8 cm³ Blut (II). Es hatten sich bis zu dieser Zeit 16,7 cm³ Harn (I) angesammelt, der bald relativ viel eines flockigen Niederschlages abschied. Die Vorlage wurde gewechselt.

In weiteren 24 Minuten Injektion von 10 cm³, 20 Minuten Ruhepause und Blutentnahme (III) von 8 cm³. Dann Injektion von 10 cm³ innert 25 Minuten, Wartezeit 20 Minuten, 8 cm³ Blut (IV). Um das Versuchstier vor allzu raschem Wärmeverlust zu schützen, wurde ihm ein elektrisch geheiztes Wärmekissen auf den Leib gelegt. Die letzte Injektion von 10 cm³ erfolgte während 20 Minuten. Während der Ruhepause wurde die Herzstätigkeit immer schwächer und trotz künstlicher Atmung musste ich nach 25 Minuten den Tod feststellen.

In der Vorlage fanden sich 9,8 cm³ eines sehr trüben Harnes (II). Der Versuch dauerte 4 Stunden, die injizierte Menge betrug 50 cm³, die entnommene Blutmenge war gleich 38,2 cm³.

Darauf wurde das Tier seziiert, das teilweise geronnene Blut (V) aufgefangen, ferner Milz, Leber, Niere und ein Stück Haut herausgenommen. Mit dem Harn konnten die Bestimmungen sofort vorgenommen werden, während das Blut und die Organe, zwecks Zerstörung der organischen Substanz, zuerst mit rauchender Salpetersäure verbrannt werden mussten. Folgende Tabelle zeigt die Analysenresultate:

| | | mgr Ca ^{..} | mgr Sr ^{..} | Ca ^{..} :Sr ^{..} |
|------------------------------------|-------------------------|----------------------|-----------------------|------------------------------------|
| Normalharn ¹⁾ | 10 cm ³ | 6,67 | — | — |
| „ | 52,9 „ | 35,28 | — | — |
| Harn (I). | 10 „ | 33,7 | 78,30 | 1:1,1 |
| „ | 16,7 „ | 56,3 | 130,7 | — |
| „ (II) | 10 „ | 27,0 | 94,5 | 1:1,6 |
| „ | 9,4 „ | 25,4 | 88,8 | — |
| Normalblut | 10 cm ³ | 0,87 | — | — |
| Blut (I) | 10 „ | 2,4 | 1,4 | 1:0,3 |
| „ (II) | 10 „ | 1,7 | 2,2 | 1:0,6 |
| „ (III) | 10 „ | 1,4 | 2,7 | 1:0,8 |
| „ (IV) | 10 „ | 2,3 | 2,9 | 1:0,6 |
| Leichenblut (V) | 10 „ | 2,6 | 2,0 | 1:0,4 |
| Milz | 0,5655 gr | 0,08 | kein Sr ^{..} | — |
| Leber | 64,4024 „ ²⁾ | 66,5 | 148,4 | 1:1,0 |
| beide Nieren | 13,7780 „ | 2,8 | 4,0 | 1:0,65 |
| Haut | 8,0004 „ | 0,8 | 3,0 | 1:1,7 |

Wie aus den Zahlen ersichtlich ist, überwiegt die verbliebene Menge Ca^{..} im Blut in allen Fällen. Es wird also das körperfremde Element möglichst rasch ausgeschieden. Im Harn erscheint ein grosser Teil des Strontiumions, seine Menge ist stets grösser als diejenige des Calciumions. In der Niere muss deshalb wieder mehr Calciumion retiniert sein, was der Versuch auch bestätigte. In der Milz konnte nur Calciumion nachgewiesen werden. Hingegen findet sich in der Leber, dem echten Wasserreservoir, sowohl Calciumion wie Strontiumion, gerade in molekularen Mengen, deponiert. Ein solches Depot stellt auch die Haut dar, wo die aufgenommene Menge Strontiumion das Calciumion stark überwiegt. Haut- und Harnsekretion bewirken also, dass das körperfremde Strontiumion so schnell als möglich aus der Zirkulation verschwindet.

Basel, Physiologisch-chemische Anstalt.

¹⁾ Titrimetrisch mit 0,1-n. KMnO₄ ausgeführt, da grosse Mengen.

²⁾ Zur Analyse gelangte nur ein Lappen vom Gewicht 15,2724 gr, wässrige Lösung dann noch entsprechend verdünnt.

Über das „Hesperidin“ einiger Pflanzen

von O. A. Oesterle und G. Wander¹⁾.

(27. VII. 25.)

Seit der Auffindung des Hesperidins in den Pomeranzenschalen (*Lebreton*²⁾ 1828) ist über das Vorkommen dieses Glykosides ausserordentlich häufig berichtet worden. Die meisten Autoren haben die Anwesenheit dieser Verbindung durch die mikroskopische Untersuchung festgestellt und ihre Diagnose auf die Form der Krystalle und auf das Verhalten gegen Lösungsmittel gegründet. Sphärökrystalle, die in den gebräuchlichen Lösungsmitteln unlöslich, dagegen in verdünnter Kalilauge oder in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe löslich waren, wurden als Hesperidin angesprochen. Nur in wenigen Fällen ist die Verbindung isoliert und eingehender untersucht worden.

Im Jahre 1872 fand *G. Kraus*³⁾ in *Cocculus laurifolius* Sphärökrystalle von Hesperidin, deren Identität mit dem Citrus-Hesperidin jedoch von *Pfeffer*⁴⁾ angezweifelt wurde. Als hesperidinführend bezeichnete *Mica*⁵⁾ 1878 *Capsella bursa pastoris*, *Scrophularia nodosa* und, wie *Ad. Kraus*, auch *Cocculus laurifolius*. In *Conium maculatum* stellte *Meyer*⁶⁾ 1882 die Anwesenheit von Hesperidin fest, eine Angabe, die *Modrakowski*⁷⁾, der die Verbindung aus der Droge darstellte, bestätigen konnte. In gewissen Gallen beobachtete *Hartwich*⁸⁾ 1883 hesperidinähnliche Sphärökrystalle und die Krystalle der Buccoblätter wurden von verschiedenen Bearbeitern (*Flickiger*⁹⁾, *Shimoyama*¹⁰⁾, *Zenetti*¹¹⁾, *Brämer*¹²⁾ u. a.) mit Hesperidin identifiziert.

Auf die weite Verbreitung des Hesperidins bzw. hesperidinähnlicher Substanzen im Pflanzenreiche machte im Jahre 1883 *Borodin*¹³⁾, der

1) Ausführlicher in *G. Wander*, Diss., Zürich 1925.

2) Journ. d. Pharmacie **14**, 377 (1828).

3) Jahrbuch f. wissenschaftl. Botanik **8**, 421 (1872).

4) Botanische Zeitg. **32**, 534 (1874).

5) *Just*, Botan. Jahresber. **1878**, I, 20.

6) Abh. Naturforsch. Ges. Halle **15**, 452 (1882).

7) Poln. Archiv f. biol. u. med. Wiss. **1905**, III; cit. nach *Tunmann*, Pflanzen-Mikrochemie.

8) Arch. Pharm. **62**, 821 (1883).

9) Schweiz. Wochenschrift f. Pharmazie **1873**, Nr. 51.

10) Arch. Pharm. **226**, 64 (1888).

11) Arch. Pharm. **233**, 104 (1895).

12) Ass. franc. p. l'avanc. des sciences, Besançon 1893; cit. n. *Tunmann*, Pflanzen-Mikrochemie.

13) Sitzgsber. der bot. Sektion d. Gesellsch. der Naturforscher in Petersburg, 21. April 1883. Herr Prof. Dr. *Mazurkiewicz* in Warschau hatte die Liebenswürdigkeit, uns eine Liste der hesperidinhaltigen Pflanzen anfertigen zu lassen. Wir sprechen ihm dafür den besten Dank aus.

etwa 3000 Pflanzen auf Hesperidin untersuchte, aufmerksam. Er fand die Verbindung in Vertretern der verschiedensten Familien, so in Ranunculaceen, Menispermaceen, Cruciferen, Caryophyllaceen, Tiliaceen, Linaceen, Papilionaceen, Caesalpiniaceen, Saxifragaceen, Lythraceen, Umbelliferen, Rutaceen, Compositen, Valerianaceen, Dipsaceen, Lobeliaceen, Campanulaceen, Polemoniaceen, Scrophulariaceen, Acanthaceen, Labiaten und Salicineen.

Einzelne Familien oder Vertreter derselben sind seither mehrfach auf Gehalt an Hesperidin geprüft worden. *Vogl*¹⁾ fand die Verbindung in der Ceara-Jaborandi, den Blättern von *Pilocarpus trachylophus*, ein Befund, der von *Geiger*²⁾ bestätigt wurde und *Schulze*³⁾ hat beim Studium der Blattanatomie der Rutaceen Hesperidin in Form von Sphärokrystallen, nadelförmigen oder dendritischen Krystallen bei *Xanthoxylon fraxineum*, *Fagara Pterota*, *Dictamnus albus*, *Calodendron capense*, *Barosma betulina*, *B. foetissima*, *B. dioica*, *B. ternata*, *B. venusta*, *B. serratifolia*, *B. graveolens*, *B. oblonga*, *B. pulchella*, *Agathosma biophylla*, *Empleurum ensatum*, *Ptelea trifoliata*, *Toddalia aculeata* und *Skimmia japonica* angetroffen.

Unter den Umbelliferen sind ausser *Conium maculatum* und *Aethusa cynapium*, die, wie schon erwähnt, vor *Borodin* von *A. Meyer* eingehender untersucht wurden, *Trinia glauca* und *Seseli libanotis* von *Nestel*⁴⁾ als hesperidinführend bezeichnet worden. *Styger*⁵⁾ bestätigte das Vorkommen von Hesperidin in den Früchten von *Conium maculatum* und *Aethusa cynapium* und fand die Verbindung auch in den Früchten von *Cuminum cyminum*, *Angelica Archangelica*, *Ferula angulata*, *Athamanta cretensis*. Als hesperidinführende Umbelliferen nennt *Nilsson*⁶⁾ ausser den genannten Pflanzen auch *Angelica atropurpurea*, *A. decurrens*, *A. litoralis*, *A. silvestris*, *Bubon Galbanum*, *Ferula communis*, *F. neapolitana*, *F. Scorodosma*, *Imperatoria Ostruthium*, *I. hispanica*, *Libanotis sibirica*, *Ligusticum scoticum*, *Seseli glaucum*, *Seseli tenuifolium* und *Trinia vulgaris*.

Bei Labiaten wurde, unabhängig von *Borodin*, Hesperidin wiederholt aufgefunden. *Tschirch*⁷⁾ traf in *Mentha piperita* und in *M. crispa* Sphärokrystalle, welche in den meisten Reaktionen mit Hesperidin übereinstimmten. Aus der Unlöslichkeit in Essigsäure und in Anilin schloss er aber, dass Hesperidin nicht vorliegt. *Himmelbaur*⁸⁾ dagegen trat für die Hesperidin-Natur dieser Krystalle ein und machte die bemerkenswerte Beobachtung, dass namentlich erkrankte Exemplare

1) Zeitschrift d. allg. österr. Apothekervereins **50**, 7 (1896).

2) Diss., Zürich 1896, S. 41.

3) Beihefte z. botan. Centralblatt **12**, 55 (1902).

4) Diss., Zürich 1905, S. 8.

5) Diss., Basel 1919, S. 16, 18, 32, 41, 45, 49.

6) Svensk farmac. Tidschrift **1921**, Nr. 15, S. 233.

7) *Tschirch-Oesterle*, Anatom. Atlas, S. 75.

8) Zeitschr. f. das landwirtschaftl. Versuchswesen in Österreich 1914.

von *Mentha piperita* und *M. piperascens* einen hohen Hesperidingehalt aufweisen. Auf den grossen Gehalt an Hesperidin in *Hyssopus officinalis* machte *Tunmann*¹⁾ aufmerksam und *Mitlacher*²⁾ fand den gleichen Körper in zahlreichen Arten aus den Gattungen *Teucrium* und *Satureja*. Von 100 untersuchten Labiaten bezeichnet *Halvar Albertus*³⁾ 20 als hesperidinführend. Sie gehören alle der Unterfamilie *Stachyoideae* an. Auch *Brunswick*⁴⁾ hat Labiaten auf ihren Gehalt an Hesperidin durchgesehen. Er untersuchte ca. 50 Arten, darunter 8 Arten von *Mentha* und 7 Arten von *Satureja*. Bei *M. Pulegium* und *M. longifolia* traf er reichlich Hesperidin, während bei *M. spicata*, *M. aquatica*, *M. verticillata* und *M. arvensis* keine Spur davon zu finden war. *Satureja acinos* (*Calamintha acinos*) führte Hesperidin, dagegen waren *S. alpina* und *S. thymifolia* hesperidinfrei. Zu der eingehenden mikrochemischen Untersuchung und zum Vergleich mit dem Citrus-Hesperidin zog *Brunswick* *Scrophularia nodosa* heran und fand eine völlige Übereinstimmung der beiden Substanzen.

In der Familie der *Scrophulariaceen* war, ausser *Scrophularia nodosa* (*Mika*, *Borodin*, *Vogl*, *Brunswick*) und anderen *Scrophularia*-Arten, namentlich *Verbascum* Gegenstand wiederholter Untersuchungen. In den Staubfadenhaaren dieser Pflanze finden sich Krystalle, die lange Zeit für Zucker gehalten wurden. Da sie aber in Lösungsmitteln schwer löslich sind, vermutete *Vogl*⁵⁾, dass Hesperidin vorliegen könnte und *Tunmann*⁶⁾ sprach sie bestimmt als Hesperidin an, eine Ansicht, der sich *Rosenthaler*⁷⁾ anschloss. In *Linaria genistifolia* fand *Molisch*⁸⁾ hesperidinähnliche Krystalle, ohne sich mit Bestimmtheit über deren Natur auszusprechen. Dieselben Krystalle waren in *Linaria bipartita* und *L. reticulata* enthalten, dagegen nicht in *L. vulgaris*, *L. cymbalaria*, *L. origanifolia*, *L. purpurea*, *L. triphylla*, *L. macroura*, *L. versicolor*, *L. spuria*, *L. elatina* und *Antirrhinum majus*.

In reichlicher Menge fand *Tunmann*⁹⁾ hesperidinähnliche Krystalle in den Bracteen von *Tilia ulmifolia*. Auffälligerweise waren die Krystalle nur in frischem Material, nicht aber, oder nur selten in der Droge zu beobachten.

Vor kurzem ist auch die Familie der *Rubiaceen* auf Hesperidin untersucht worden. *Klein*¹⁰⁾ hat einige Vertreter der *Cinchonoideae*

1) Zeitschr. d. allg. österr. Apothekervereins **1906**, Nr. 20.

2) Zeitschr. d. allg. österr. Apothekervereins **1908**, S. 46.

3) Svensk farmac. Tidskrift **1919**, Nr. 34, S. 609.

4) Zeitschr. d. allg. österr. Apothekervereins **1920**, Nr. 36.

5) Cit. nach *Tunmann*, Schweiz. Wochenschrift f. Chemie u. Pharmazie **1909**, Nr. 51/52.

6) Ibid.

7) Ch. Z. **1910**, Sep.

8) Ber. d. d. botan. Gesellsch. **1917**, 99.

9) Pflanzen-Mikrochemie 371.

10) Sitzgsber. d. Akad. d. Wissenschaften Wien, Abtg. I, **130**, Heft 8 u. 9 (1921).

und der Coffeoideae, sowie zahlreiche Galiumarten durchgeprüft und dabei nur bei der Gattung Galium Hesperidin feststellen können. Innerhalb dieser Gattung führte nur ein bestimmter, zusammenhängender Artenkreis diesen Stoff, nämlich *G. rubrum*, *G. aristatum*, *G. Schultesii*, *G. lucidum*, *G. meliodorum*, *G. cinereum* und *G. mollugo*. In einigen dieser Arten war das Vorkommen ein wechselndes.

Dass auch Vertreter der Compositen Körper mit Hesperidincharakter enthalten, geht, abgesehen von den *Borodin'schen* Untersuchungen, aus einer Mitteilung *Edmans*¹⁾ hervor. Er fand, dass *Anthemis austriaca* Sphärite enthält, deren Reaktionen auf Hesperidin schliessen lassen.

Das Vorkommen von Hesperidin bzw. hesperidinartigen Substanzen scheint aber nicht auf dicotyle Pflanzen beschränkt zu sein, denn kürzlich hat *Brunswik*²⁾ Hesperidinsphärite in reichlicher Menge in *Anthurium Binotii* Linden, einer südbrasilianischen Aracee nachgewiesen.

Wenn man von dem *De Vry'schen* Hesperidin, dem Naringin, absieht, zeigen die so häufig in Pflanzen aufgefundenen und als Hesperidin bezeichneten Substanzen in ihren mikrochemischen Reaktionen und in ihrem Verhalten gegen Lösungsmittel eine weitgehende Übereinstimmung mit dem Citrus-Hesperidin. Die Identifizierung mit diesem Körper lag daher nahe. Zwar wurden von einzelnen Autoren, auf Grund von gewissen Abweichungen im Verhalten, Zweifel über die Identität mit Citrus-Hesperidin geäußert, aber erst *Tunmann* gab ihnen bestimmteren Ausdruck. Er vermutet³⁾, „dass in den Pflanzen eine ganze Reihe von Hesperidinen vorkommt, die sich vielleicht nur durch die Zusammensetzung ihres Zuckers voneinander unterscheiden, vielleicht auch kleine Differenzen im Aglykon aufweisen“. Daher schlägt er vor⁴⁾, „so lange eine genaue chemische Untersuchung dieser Körper noch aussteht, die Bezeichnung „Hesperidin“ als Gruppenbegriff im botanischen Sinne aufzufassen und von einer „Hesperidingruppe“ zu sprechen“.

Untersuchungen, die über die Feststellung des mikrochemischen Verhaltens hinausgehen, liegen in nur geringer Zahl vor. *Modrakowski* hat aus *Conium maculatum* die hesperidinartige Substanz dargestellt und als mit Citrus-Hesperidin übereinstimmend gefunden. *Tunmann*⁵⁾ isolierte den Körper aus *Capsella bursa pastoris*. Beim Verschmelzen mit Kaliumhydroxyd konnte er die Entstehung von Protocatechusäure nachweisen; Phloroglucin oder andere Spaltungsprodukte aufzufinden, glückte ihm nicht. Aus dem Schmelzpunkt (276°) des reinen Körpers

1) Svensk farmac. Tidskrift 1922, Nr. 15.

2) Ber. d. d. botan. Gesellsch. 1921 (39), 208.

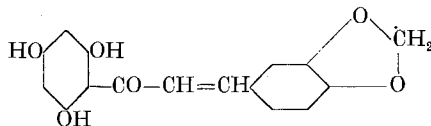
3) Apotheker-Zeitg. 1909. Ref. eines Vortrages, gehalten in der Abt. XIII der 81. Versammlg. Deutscher Naturforscher u. Ärzte in Salzburg.

4) Schweiz. Wochenschrift f. Chemie u. Pharmazie 1909, Nr. 51/52, Sep. S. 7.

5) Apotheker-Zeitg. 1917, 549.

schloss er, dass Hesperidin nicht vorliegen könne. Auch *Hyssopus officinalis* wurde von ihm untersucht¹⁾. Die Analysenzahlen der aus der Droge isolierten Verbindung, sowie der Schmelzpunkt (252°) veranlassten ihn, die Verbindung als identisch mit Citrus-Hesperidin zu erklären. Zu einem anderen Resultate gelangte er bei der Untersuchung stark von Pilzen befallener Hyssoppflanzen²⁾. Den hesperidinartigen Bestandteil dieser Pflanzen, den er „Hyssopin“ nennt, hält *Tunmann* für verschieden von Citrus-Hesperidin, aber identisch mit der Verbindung aus *Capsella bursa pastoris* und glaubt, dass das Hyssopin zu den nicht glykosidischen Flavon- oder Flavonolderivaten zu zählen sei.

Die Untersuchung des Hyssopins wurde von *Oesterle*³⁾ wieder aufgenommen. Die Ergebnisse weichen von den von *Tunmann* erzielten insofern ab, als sich erwies, dass sich Hyssopin zerlegen lässt in Rhamnose, Glykose und in ein Aglykon, das gewisse Ähnlichkeit mit Hesperetin und Homo-eriodictyol zeigt, also die Zugehörigkeit zu der Gruppe der Oxychalkone möglich erscheinen lässt. Auch aus *Capsella bursa pastoris* hat *Oesterle*⁴⁾ den hesperidinartigen Bestandteil dargestellt und näher untersucht. Es ergab sich dabei, dass das vermeintliche Hesperidin mit Hyssopin identisch ist. Die Spaltung mit Alkali lieferte einen in glänzenden, farblosen Nadeln krystallisierenden Körper vom Smp. 255°, dessen Natur der geringen Menge wegen nicht festgestellt werden konnte, ferner Phloroglucin, sowie eine bei 85—86° schmelzende Verbindung, deren Geruch Aceto-piperon vermuten liess. Da das Hyssopin in vielen Beziehungen Ähnlichkeit mit dem Hesperetin zeigt, waren für das Aglykon des Hyssopins in erster Linie Verbindungen zum Vergleich heranzuziehen, welche dem Hesperetin, dem Aglykon des Hesperidins nahe stehen. Von derartigen, in der Natur teils frei, teils in glykosidischer Bindung vorkommenden Substanzen (Chalkonen) sind bis jetzt bekannt Butein, Naringenin, Eriodictyol, Homo-eriodictyol, Hesperetin und Cyanomaclurin. Da die Alkalisplaltung Phloroglucin und Protocatechusäure liefert, scheiden Butein, Naringenin sowie Cyanomaclurin von vorneherein aus. Mit den andern Verbindungen ist das Aglykon des Hyssopins nicht identisch, wenn auch einige Ähnlichkeit mit Homo-eriodictyol und Hesperetin nicht zu verkennen ist. Unter der Voraussetzung, dass bei der Spaltung tatsächlich Aceto-piperon entsteht, zog daher *Oesterle* vorläufig die Konstitution



in Betracht.

¹⁾ Pharmaz. Zentralhalle 1915, 135.

²⁾ Pharmaz. Post 1917, Nr. 90, 773.

³⁾ Schw. Ap.-Z. 1921, 548.

⁴⁾ Schw. Ap.-Z. 1922, 441.

Bei der ungemein grossen Verbreitung des Hesperidins und der hesperidinähnlichen Substanzen und bei dem zum Teil reichlichen Vorkommen in verschiedenen Pflanzen, ist es verständlich, dass die Frage nach der Bedeutung dieser Verbindungen im Stoffwechsel der Pflanzen schon frühzeitig aufgeworfen und immer wieder gestellt wurde. *Berzelius*¹⁾ hält einen Zusammenhang zwischen dem Hesperidin und dem gelben Farbstoff der Pomeranzenschalen für nicht ausgeschlossen und *Pfeffer*²⁾ weist auf Beziehungen zu den Gerbstoffen hin.

Nach *Tunmann*³⁾ sind die Hesperidine keine ausnützbaeren Produkte der Zelltätigkeit und *Himmelbaur*⁴⁾ bezeichnet das Hesperidin direkt als eine „Schlacke des Stoffwechsels“. Eine gewisse Bedeutung im Leben der Pflanze räumt *Tunmann* diesen Verbindungen gleichwohl ein. Da nach zahlreichen Beobachtungen die Hesperidine überwiegend bei Sonnenpflanzen vorkommen und in den Blättern besonders in der belichteten Seite auftreten, glaubt er annehmen zu dürfen, dass die Hesperidine, die den Zellsaft durch reichliches Vorkommen zähflüssig und gelb machen, in den Pflanzen als Lichtfilter, Dämpfungsschirm, also als Schutzmittel gegen zu intensive Beleuchtung dienen. Wie bei den Hesperidinen fällt auch bei den Flavon-Körpern die Häufigkeit der Lokalisation in der Epidermis krautiger Teile auf. *Shibata*⁵⁾ hat diese Verhältnisse genauer studiert und hervorgehoben, dass die Hochgebirgspflanzen besonders reich an Flavonabkömmlingen sind, ebenso auch tropische Gewächse. Es liegt daher auch da nahe, an eine Beziehung zur Absorption physiologisch schädlicher, kurzweiliger Lichtstrahlen zu denken. Demnach scheinen Hesperidine und Flavonderivate sich in die Rolle eines Lichtfilters zu teilen.

Nun zählt aber das Citrus-Hesperidin bestimmt zu der Klasse der Oxychalkone und möglicherweise gehören von den „hesperidinähnlichen“ Substanzen einige dieser Körperklasse ebenfalls an. Zwischen Oxychalkonen und Flavonderivaten besteht jedoch ein genetischer Zusammenhang. *Kostanecki* hat mit zahlreichen Mitarbeitern eine grosse Reihe von Oxychalkonen in Flavonderivate übergeführt, und *Oesterle* hat mit *Kueny*⁶⁾ durch Umwandlung von Hesperetin und Homo-eriodictyol in isomere Luteolin-methyläther auch bei natürlich vorkommenden Oxychalkonen den Ringschluss vollzogen. Es ist nicht unwahrscheinlich, dass sich der Ringschluss auch in der Pflanze vollzieht, wenigstens deutet das gemeinschaftliche Vorkommen von Butein und Butin in den Blüten von *Butea frondosa* und von Homo-eriodictyol und Chryseriol in *Eriodictyon glutinosum* darauf hin. Die Flavonderivate weisen ihrerseits

1) J. 1843, 452.

2) Botan. Zeitg. 32, 539 (1874).

3) Schweiz. Wochenschrift f. Chemie u. Pharmazie 1909.

4) Cit. nach *Tunmann*, Pharmaz. Zentralhalle 1915, 140.

5) Cit. nach *Czapek*, Biochemie der Pflanzen, 2. Auflage, III, 406.

6) Arch. Pharm. 253, 383 (1915); ibid. 255, 308 (1917).

wichtige Beziehungen auf zu den roten und blauen anthocyaninartigen Farbstoffen in Blüten und Blättern, hat doch *Willstätter*¹⁾ gezeigt, dass aus Quercetin Cyanidinchlorid, eine z. B. aus der Rose, der Kornblume und anderen Blüten erhaltliche Verbindung, dargestellt werden kann. Für die Möglichkeit, dass eine derartige Umwandlung auch in der Pflanzenzelle vor sich geht, sprechen Beobachtungen von *Everest* und *Hall*²⁾. Nach ihren Untersuchungen lässt sich in den Knospen zahlreicher Pflanzen, deren Blüten bei voller Entwicklung deutlich anthocyaninhaltige Blumenblätter besitzen, ein früheres Stadium mit gelben oder farblosen Blumenblättern nachweisen, in denen sich Flavonole finden.

Schon oft sind mit der Farbstoffbildung in der Pflanzenzelle die Gerbstoffe in Verbindung gebracht worden. Nach neueren Untersuchungen scheinen tatsächlich Beziehungen zwischen Gerbstoff und Farbstoff zu bestehen, wenn auch nicht im Sinne der früheren Vermutungen. Es gelang *Noack*³⁾, Cyanidinchlorid durch Erhitzen mit Salzsäure und wenig Formaldehyd in eine Substanz überzuführen, die grosse Ähnlichkeit mit, von ihm aus anthocyaninfreien, gerbstoffhaltigen Pflanzenextrakten erhaltenen Gerbstoffen besitzt. Und vor einiger Zeit hat *Freudenberg*⁴⁾ gezeigt, dass das vollständig methylierte Hesperetin durch Hydrierung in Pentamethoxy- α , γ -diphenylpropan übergeht und dass diese Verbindung identisch ist mit einem von *Kostanecki* dargestellten Abbauprodukt des Catechins.

Die Vorstellung, dass die „Hesperidine“ an der Bildung der Farbstoffe der γ -Pyronreihe und damit auch an der Entstehung der Anthocyanine beteiligt sind, dass sie also eine Vorstufe zu gewissen Pflanzenfarbstoffen und den Phloroglucingerbstoffen darstellen, entbehrt nach vorstehenden Ausführungen der Berechtigung nicht.

Bei der grossen Verbreitung der als Hesperidin bezeichneten Substanzen war es von Interesse, aus einigen Pflanzen diese Verbindung darzustellen und näher als es das mikrochemische Studium erlaubt, zu untersuchen. Die Untersuchung erschien uns um so wünschenswerter, als schon Hyssop und *Capsella bursa pastoris* eine vom Citrus-Hesperidin verschiedene Substanz enthalten und das Vorhandensein noch anderer dem Hesperidin nahestehender Verbindungen nicht ausgeschlossen war.

Obgleich zur Verarbeitung nur Pflanzenmaterial gewählt wurde, in welchem von früheren Autoren ein Gehalt an hesperidinähnlichen Körpern festgestellt worden war, konnten in einigen Fällen diese nicht, oder nur in äusserst geringen, zu weiterem Studium unzureichenden Mengen erhalten werden. Damit ist aber nicht gesagt, dass die betref-

¹⁾ Sitzgsber. Berlin. A. 1914, 402, 769, 886.

²⁾ C. 1921, III, 350.

³⁾ C. 1923, I, 964.

⁴⁾ B. 53, 1416 (1920).

fenden Pflanzen die Verbindungen nicht zu irgend einer Zeit enthalten, denn *Sachs*¹⁾ hat schon bei Citrus-Arten und *Klein*²⁾ namentlich bei *Galium mollugo* gezeigt, dass das Vorkommen von „Hesperidin“ ein sprunghaftes sein kann. Ferner geht aus Untersuchungen *Tunmanns* hervor, dass besonders bei *Verbascum* und *Tilia* das „Hesperidin“ mit der Zeit verschwindet. Da wir aus den genannten Drogen kein „Hesperidin“ isolieren konnten, gedenken wir die Untersuchung gelegentlich mit frischem Material zu wiederholen.

Zur Darstellung der „hesperidinartigen“ Verbindungen ist immer die im experimentellen Teil angegebene Arbeitsweise benützt worden. Die Reindarstellung der Substanzen war erschwert, da sie nicht unkrySTALLISIERT werden konnten. Trotz vielfacher Bemühungen konnten Spuren von Asche in einigen Fällen nicht entfernt werden. Auch scheinen gewisse Verunreinigungen, welche die Farbe beeinflussen, hartnäckig anzuhafte. In den Analysenwerten kommen die geringen Beimengungen kaum zum Ausdruck, vielleicht sind aber die Schwankungen in den Schmelzpunkten darauf zurückzuführen. Die durch Kohlensäure oder Mineralsäuren aus alkalischer Lösung ausgefallten Verbindungen enthalten lufttrocken etwas Wasser, das bei 120° entweicht.

Wir haben aus nachstehenden Pflanzen und Drogen die hesperidinartigen Substanzen dargestellt:

| Aus | Smp. | H ₂ O-Verlust bei 120° | Zusammensetzung | |
|---------------------------------------|------|--------------------------------------|-----------------|------|
| | | | % C | % H |
| <i>Scrophularia nodosa</i> | 278° | 4,25% | 51,73 | 5,90 |
| <i>Hyssopus officinalis</i> | 276° | 4,34% | 52,24 | 5,73 |
| Fol. Bucco. | 278° | 4,25% | 51,70 | 6,01 |
| Fruct. Conii | 278° | 4,89% | 51,47 | 5,52 |
| Herb. Conii | 278° | 4,21% | 51,63 | 5,31 |
| Penny Royal | 280° | 3,89% | 51,70 | 5,71 |
| <i>Mentha crispa</i> | 276° | 3,94% | 51,97 | 5,91 |
| <i>Mentha Pulegium</i> | 278° | 4,61% | 51,15 | 5,40 |
| <i>Toddalia aculeata</i> | 280° | 4,55% | 51,80 | 5,76 |
| <i>Linaria genistifolia</i> | 280° | 4,63% | 51,86 | 5,89 |

Die Verbindungen, die alle die gleichen Spaltungsprodukte liefern, sind miteinander identisch. Sie besitzen im allgemeinen eine gelblich-graue Farbe und scheiden sich aus alkalischer Lösung auf Zusatz von Säuren oder beim Einleiten von Kohlendioxyd in Form von Sphärokrystallen aus. Im Gegensatz zum Hesperidin sind sie in Ammoniak unlöslich. Sie sind ferner unlöslich oder nur ganz wenig löslich in den gebräuchlichsten organischen Lösungsmitteln und selbst Pyridin und

1) *Lehrb. d. Botanik*, 4. Aufl., Leipzig 1874, S. 65.

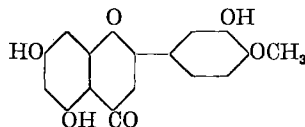
2) *Sitzgsber. d. Ak. d. Wissensch. Wien* 1921, 9. Heft.

Chinolin lösen nur unbedeutende Mengen. Phtalsäure-äthylester löst in der Siedehitze, doch scheint, beim Erkalten der Lösung, die Verbindung sich nicht unverändert abzuscheiden. In heisser Chloralhydratlösung (3 + 1) löst sich nur wenig.

Durch Erhitzen mit 5-proz. alkoholisch-wässriger Schwefelsäure unter Druck lassen sich die Verbindungen spalten. Die Spaltung erfolgt ebenfalls durch kurzes Erhitzen mit 33-proz. Kalilauge, dabei wird aber auch ein Teil des abgespaltenen Aglykons weiter zerlegt. Der abgespaltene Zucker ist ein Gemisch von Rhamnose und Glykose. Das Aglykon, das am raschesten über das Acetat zu reinigen war, ist in allen Fällen das gleiche.

| | Aglykon-acetat | | | Aglykon | | |
|------------------------|----------------------|-------|------|------------------|-------|------|
| | Smp. | % C | % H | Smp. | % C | % H |
| Scrophularia nodosa | 194 ^o | 61,96 | 4,58 | 253 ^o | 63,49 | 4,05 |
| Hyssopus officinalis | 195 ^o | 61,91 | 4,24 | 253 ^o | 63,62 | 4,01 |
| Fol. Bucco | 195 ^o | 61,72 | 4,24 | 255 ^o | — | — |
| Fruct. Conii | 193—194 ^o | 61,53 | 4,17 | 254 ^o | — | — |
| Herb. Conii | 195—196 ^o | 61,45 | 4,34 | 255 ^o | — | — |
| Penny Royal | 198 ^o | 62,31 | 4,34 | — | — | — |
| Mentha crispa . . . | 193—194 ^o | 61,53 | 4,43 | — | — | — |
| Mentha Pulegium . . | 192—193 ^o | 61,22 | 4,40 | — | — | — |
| Toddalia aculeata . . | 193—195 ^o | 62,12 | 4,44 | 254 ^o | — | — |
| Linaria genistifolia . | 195—196 ^o | 61,92 | 4,33 | — | — | — |

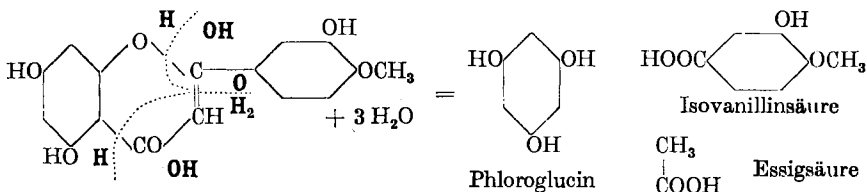
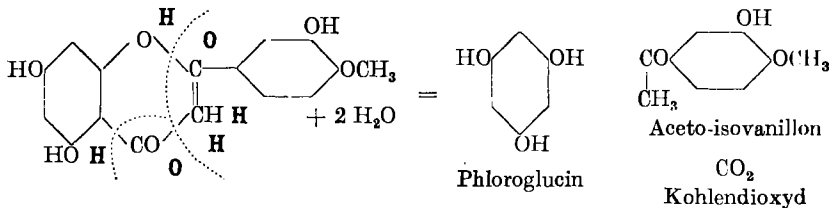
Bei längerem Erhitzen mit konz. Kalilauge entstehen als Spaltstücke Aceto-isovanillon, Iovanillinsäure und Phloroglucin. Durch Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure wird, unter Abspaltung von Methyljodid, Luteolin erhalten. Daraus ergibt sich für das Aglykon die Konstitution des 1,3,3'-Trioxy-4'-methoxy-flavons, eines Luteolin-methyläthers, der von *Vongerichten*¹⁾ als Begleiter des Apiins in der Petersilie aufgefunden und von *Oesterle* und *Kueny*²⁾ durch Ringschluss aus dem Hesperetin erhalten worden ist. Seine Konstitution



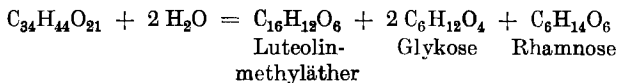
erklärt zwanglos die Bildung von Aceto-isovanillon, Iovanillinsäure und Phloroglucin:

¹⁾ B. **33**, 2334 (1900).

²⁾ Arch. d. Pharmaz. **253**, 383 (1915).



Die lufttrockenen Glykoside entsprechen der Formel $C_{34}H_{44}O_{21} + 2H_2O$ und die Spaltung erfolgt nach der Gleichung



Mit dem Hesperidin steht das Luteolin-methyläther-Rhamnoglykosid insofern in Beziehung, als es die entsprechende ringgeschlossene Verbindung darstellt. Wir schlagen für das ausserordentlich weit verbreitete Rhamnoglykosid den Namen Diosmin vor, da die Verbindung zuerst in den Buccoblättern (Barosma-[Diosma]-Arten) aufgefunden und Diosmin genannt wurde. Für den zuckerfreien Anteil, das 1,3,3'-Trioxy-4'-methoxy-flavon, bringen wir die Bezeichnung Diosmetin in Vorschlag. Der Name „Hyssopin“ ist zu streichen.

Experimenteller Teil.

Gewinnung der Rhamnoglykoside aus dem Pflanzenmaterial.

Das Material wird mit 2-proz. wässriger Natronlauge übergossen und unter zeitweiligem Durchrühren 2—3 Tage bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Die Lauge wird alsdann abgezogen, das Extraktionsgut ausgepresst und nochmals mit 2-proz. Natronlauge angesetzt. In den meisten Fällen zeigen die, zuerst stark gefärbten, Auszüge nach dreimaliger Extraktion nur noch schwache Färbung. Die vereinigten alkalischen Auszüge werden mit Salzsäure versetzt. Es entsteht ein flockiger, oft schleimiger oder gallertartiger, bei den verschiedenen Drogen verschieden gefärbter, Niederschlag, der durch Dekantieren ausgewaschen und hierauf wieder in verdünnter Natronlauge gelöst wird. In diese, nur durch Dekantieren geklärte, Lösung wird Kohlendioxyd eingeleitet. Nach einiger Zeit entsteht ein Niederschlag, der nach gründlichem Auswaschen wieder in verdünnter Natronlauge gelöst wird. Die filtrierte Lösung wird wieder mit Kohlendioxyd gefällt und das Auf-

lösen des Niederschlages und das Wiederausfällen mit Kohlensäure so lange wiederholt, bis der anfänglich ziemlich dunkel gefärbte Niederschlag keine oder keine wesentliche Farbenveränderung mehr erfährt und das Waschwasser nur noch schwach gefärbt abfließt. Um dies zu erreichen, bedarf es meist einer 10- bis 15-maligen, in einigen Fällen sogar einer 20-maligen Wiederholung des Verfahrens.

Die weitere Reinigung geschieht durch Auskochen mit Alkohol, Ausziehen mit verdünntem Ammoniak, mehrmaliges Auflösen in verdünnter Natronlauge und Ausfällen mit Salzsäure oder mit Kohlendioxyd. Die geringe Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln verunmöglicht die Reinigung durch Umkrystallisieren. Als Kriterium der Reinheit diene das mikroskopische Bild. Nach den ersten Fällungen mit Kohlendioxyd lässt dieses keine krystallinischen Gebilde erkennen; das Gesichtsfeld ist erfüllt von einem mit lichtbrechenden Partikeln durchsetzten Gerinnsel. In späteren Stadien der Reinigung treten undeutliche Sphärite auf und schliesslich zeigt das mikroskopische Bild wohlausgebildete Sphärokrystalle und Bruchstücke derselben. Aber selbst derartige Präparate enthalten oft noch Spuren von Asche, die auch durch wiederholtes Umfällen nicht zu entfernen ist.

Spaltung der Rhamnoglykoside.

Sie erfolgt durch vierstündiges Erhitzen mit 20 Teilen alkoholisch-wässriger 5-proz. Schwefelsäure (Wasser und Alkohol gleiche Teile) im Autoklaven bei einem Druck von 6—8 Atmosphären und einer Innentemperatur von 130—140°. Der Inhalt des Druckgefässes wird heiss filtriert, wobei der nicht gespaltene Anteil auf dem Filter bleibt und mit heissem Alkohol nachgewaschen wird. Durch Zusatz von viel Wasser scheidet sich aus dem Filtrat das Aglykon als gelbbraun gefärbter, flockiger Niederschlag aus. Er wird, nach dem Auswaschen und Trocknen, über das Acetat gereinigt. Das aus dem Acetat durch Verseifung mit Alkali gewonnene Aglykon wird schliesslich mehrmals aus absolutem Alkohol, nachdem durch vorsichtigen Zusatz von Petroläther die letzten Verunreinigungen ausgefällt wurden, umkrystallisiert.

Die Spaltung der Rhamnoglykoside erfolgt ebenfalls durch kurzes Erhitzen mit 33-proz. Kalilauge, doch wird dabei auch das Aglykon zum Teil gespalten.

Nachweis der Zuckerarten.

Die vom Aglykon abfiltrierte Flüssigkeit wird durch Bariumcarbonat von Schwefelsäure befreit, mit Tierkohle möglichst entfärbt und eingengt. Mit *Fischer'schem* Reagens auf dem Wasserbade erwärmt, entsteht ein Niederschlag, der von Aceton nur zum Teil gelöst wird (Rhamnose-phenylosazon). Sowohl der lösliche als auch der unlösliche Teil (Glykose-phenylosazon) wurde aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert und durch den Schmelzpunkt charakterisiert.

Herb. Scrophulariae.

Scrophularia nodosa.

Rhamnoglykosid.

Zur Verarbeitung gelangte Handelsware aus verschiedenen Bezugsquellen. Durchschnittliche Ausbeute 0,4%.

Gelblichgraue Sphärokrystalle. Smp. 278°.

0,1222 gr Subst. verloren bei 120° (4 Stunden) 0,0052 gr H₂O
20,130 mgr Subst. gaben 38,115 mgr CO₂ und 10,600 mgr H₂O

C₃₄H₄₄O₂₁ Ber. C 51,77 H 5,58%
Gef. „ 51,73 „ 5,90%

C₃₄H₄₄O₂₁ + 2H₂O Ber. H₂O 4,36%
Gef. „ 4,25%

Die Spaltung mit alkoholisch-wässriger Schwefelsäure liefert als Zuckerarten Rhamnose und Glykose.

Rhamnose-phenylosazon Smp. 186°

Glykose-phenylosazon Smp. 205°

Aglykon-acetat.

Die Acetylierung erfolgt durch kurzes Erhitzen des scharf getrockneten Aglykons mit Essigsäure-anhydrid und entwässertem Natrium-acetat. Zur Reinigung wird die Lösung in Chloroform oder Benzol vorsichtig mit Petroläther versetzt, dadurch wird ein grosser Teil der Verunreinigungen entfernt. Krystallisation aus Alkohol, Essigäther oder Aceton. Weisse, etwas gelbstichige Nadeln. Smp. 194°. Löslich in Alkohol und Essigäther, sehr leicht löslich in Chloroform, Benzol und Aceton.

20,320 mgr Subst. gaben 46,170 mgr CO₂ und 8,320 mgr H₂O

C₂₂H₁₈O₉ Ber. C 61,97 H 4,22%
Gef. „ 61,91 „ 4,58%

Zur Bestimmung der Acetylgruppen wird das Acetat mit verd. Natronlauge verseift, die Flüssigkeit mit Phosphorsäure angesäuert und der Destillation unterworfen.

Das Destillat von 0,3254 gr Subst. erfordert 22,7 cm³ 0,1-n. NaOH

Das Destillat von 0,2782 gr Subst. erfordert 19,3 cm³ 0,1-n. NaOH

C₁₆H₉O₆(CH₃CO)₃ Ber. CH₃CO 30,2%
Gef. „ 29,9; 29,8%

Methoxylbestimmung:

0,1594 gr Subst. gaben 0,0840 gr AgJ

C₂₁H₁₅O₈(CH₃O) Ber. CH₃O 7,27%
Gef. „ 6,88%

Aglykon.

Bei der Verseifung des Acetates fällt ein angenehmer Geruch auf, der sich auch bemerkbar macht, wenn das Rhamnoglykosid selbst mit Alkali erhitzt wird. Der Geruch erinnert an Cumarin und Piperonal. Beim Ansäuern der tief gelb gefärbten, alkalischen Verseifungsflüssigkeit scheidet sich das Aglykon in Form einer gelbweissen Gallerte aus,

die zu einer hornigen Masse zusammentrocknet. Aus absolutem Alkohol blassgelbe Nadeln. Smp. 253°.

20,485 mgr Subst. gaben 47,620 mgr CO₂ und 7,425 mgr H₂O
 0,1204 gr Subst. gaben 0,0846 gr Ag₂J
 $C_{15}H_9O_5(OCH_3)$ Ber. C 64,00 H 4,00 CH₃O 10,33%
 Gef. „ 63,49 „ 4,05 „ 9,26%

In Kali- oder Natronlauge mit tiefgelber Farbe löslich. Durch Zusatz von stärkerer Lauge entsteht in dieser Lösung eine Fällung. Wird aus alkalischer Lösung durch Kohlendioxyd nach längerer Zeit ausgefällt. Konz. Schwefelsäure löst mit gelber Farbe. Die Lösung zeigt schwache grüne Fluoreszenz. Die alkoholische Lösung gibt mit Ferrichlorid, je nach der Konzentration eine grüne, rote oder dunkelbraune Färbung.

Aglykon-methyläther.

Die alkalische Lösung des Aglykons wird abwechslungsweise mit kleinen Mengen Dimethylsulfat und konz. Kalilauge versetzt und gelinde erwärmt. Es scheidet sich aus der alkalischen Flüssigkeit ein Niederschlag aus, der öfters mit verdünnter Kalilauge ausgezogen und schliesslich aus Alkohol umkrystallisiert wird. Derbe, farblose Nadeln. Smp. 191—192°.

20,500 mgr Subst. gaben 49,705 mgr CO₂ und 9,435 mgr H₂O
 20,390 mgr Subst. gaben 49,695 mgr CO₂ und 9,350 mgr H₂O
 $C_{18}H_{16}O_6$ (Dimethyläther) Ber. C 65,85 H 4,87%
 $C_{19}H_{18}O_6$ (Trimethyläther) „ „ 66,66 „ 5,26%
 Gef. „ 66,12; 66,55 „ 5,15; 5,13%

Herb. Hyssopi.
 Hyssopus officinalis.

Rhamnoglykosid.

Das von verschiedenen Firmen Deutschlands, der Schweiz und Frankreichs bezogene Material war von guter Qualität. Pilzinfektionen konnten nicht beobachtet werden. Durchschnittliche Ausbeute 1%. Gelblichgraue Sphärokrystalle Smp. 276°.

0,1104 gr Subst. verloren bei 120° (4 Stunden) 0,0048 gr H₂O
 20,040 mgr Subst. gaben 38,310 mgr CO₂ und 10,355 mgr H₂O
 $C_{34}H_{44}O_{21}$ Ber. C 51,77 H 5,58%
 Gef. „ 52,24 „ 5,78%
 $C_{34}H_{44}O_{21} + 2H_2O$ Ber. H₂O 4,36%
 Gef. „ 4,34%

Rhamnose-phenylosazon Smp. 186°
 Glykose-phenylosazon Smp. 205°

Aglykon-acetat. Smp. 195°.

21,935 mgr Subst. gaben 49,800 mgr CO₂ und 8,330 mgr H₂O
 0,3157 gr Subst. erforderten 21,7 cm³ 0,1-n. NaOH
 0,3068 gr Subst. erforderten 21,3 cm³ 0,1-n. NaOH
 0,3084 gr Subst. erforderten 21,8 cm³ 0,1-n. NaOH
 $C_{16}H_9O_6(CH_3CO)_3$ Ber. C 61,97 H 4,22 CH₃CO 30,2%
 Gef. „ 61,91 „ 4,24 „ 30,2; 29,8; 30,3%

Aglykon. Smp. 253°.

20,435 mgr Subst. gaben 47,505 mgr CO₂ und 7,340 mgr H₂O
 0,1600 gr Subst. gaben 0,1455 gr AgJ
 C₁₅H₉O₅(OCH₃) Ber. C 64,00 H 4,00 CH₃O 10,33%
 Gef. „ 63,62 „ 4,01 „ 10,5%

Aglykon-methyläther. Smp. 191—192°. Das Gemisch mit dem Äther aus *Scrophularia* besitzt denselben Schmelzpunkt.

20,370 mgr Subst. gaben 49,510 mgr CO₂ und 9,675 mgr H₂O
 C₁₉H₁₈O₆ Ber. C 66,66 H 5,26%
 Gef. „ 66,30 „ 5,34%

Fol. Bucco.

Barosma-Arten.

Rhamnoglykosid. Ausbeute 2,25—3%. Hellgelbe Sphärokrystalle.
 Smp. 278°.

0,1058 gr Subst. verloren bei 120° (4 Stunden) 0,0044 gr H₂O
 20,430 mgr Subst. gaben 38,610 mgr CO₂ und 10,980 mgr H₂O
 C₃₄H₄₄O₂₁ Ber. C 51,77 H 5,58%
 Gef. „ 51,70 „ 6,01%
 C₃₄H₄₄O₂₁ + 2H₂O Ber. H₂O 4,36%
 Gef. „ 4,25%

Rhamnose-phenylosazon Smp. 191°

Glykose-phenylosazon Smp. 208°

Aglykon-acetat. Smp. 197°.

20,325 mgr Subst. gaben 46,000 mgr CO₂ und 7,700 mgr H₂O
 0,2156 gr Subst. erforderten 15,1 cm³ 0,1-n. NaOH
 C₁₈H₉O₆(CH₃CO)₃ Ber. C 61,97 H 4,22 CH₃CO 30,2%
 Gef. „ 61,72 „ 4,24 „ 30,1%

Aglykon. Smp. 255°.

Aglykon-methyläther. Smp. 191—192°. Mischschmelzpunkt (Äther aus *Scrophularia*.) 191—192°.

Fruct. Conii.

Conium maculatum.

Rhamnoglykosid. Das Material stammte z. T. aus Frankreich, z. T. aus Deutschland. Die Ausbeuten schwankten zwischen 0,3 und 1,9%. Gelblichgraue Sphärokrystalle. Smp. 277°.

0,1082 gr Subst. verloren bei 120° (4 Stunden) 0,0052 gr H₂O
 21,480 mgr Subst. gaben 40,495 mgr CO₂ und 10,585 mgr H₂O
 C₃₄H₄₄O₂₁ Ber. C 51,77 H 5,58%
 Gef. „ 51,47 „ 5,52%
 C₃₄H₄₄O₂₁ + 2H₂O Ber. H₂O 4,36%
 Gef. „ 4,89%

Rhamnose-phenylosazon Smp. 191°

Glykose-phenylosazon Smp. 211°

Aglykon-acetat. Smp. 193—194°.

20,620 mgr Subst. gaben 46,520 mgr CO₂ und 7,695 mgr H₂O
 $C_{16}H_9O_8(CH_3CO)_3$ Ber. C 61,97 H 4,22%
 Gef. „ 61,53 „ 4,17%

Aglykon. Smp. 254°.

Herb. Conii.

Conium maculatum.

Rhamnoglykosid. Die Ausbeuten aus Material verschiedener Herkunft schwankten von 0,75—1,45%. Gelblichgraue Sphärokrystalle. Smp. 278°.

0,0949 gr Subst. verloren bei 120° (4 Stunden) 0,0040 gr H₂O
 20,080 mgr Subst. gaben 37,865 mgr CO₂ und 9,520 mgr H₂O
 $C_{34}H_{44}O_{21}$ Ber. C 51,77 H 5,58%
 Gef. „ 51,63 „ 5,31%
 $C_{34}H_{44}O_{21} + 2H_2O$ Ber. H₂O 4,36%
 Gef. „ 4,21%

Rhamnose-phenylosazon Smp. 191°

Glykose-phenylosazon Smp. 208°

Aglykon-acetat. Smp. 195°.

20,765 mgr Subst. gaben 46,785 mgr CO₂ und 8,070 mgr H₂O
 0,2338 gr Subst. erforderten 16,3 cm³ 0,1-n. NaOH
 $C_{16}H_9O_8(CH_3CO)_3$ Ber. C 61,97 H 4,22 CH₃CO 30,2%
 Gef. „ 61,45 „ 4,34 „ 29,9%

Aglykon. Smp. 255°

Aglykon-methyläther. Smp. 192°. Mischschmelzpunkt (mit Äther aus Scroph. und aus Hyssop) zeigt keine Veränderung.

Herb. Penny Royal.

Hedeoma pulegioides.

Rhamnoglykosid. Ausbeute 1%. Gelblichgraue Sphärokrystalle. Smp. 280°.

0,1078 gr Subst. verloren bei 120° (4 Stunden) 0,0042 gr H₂O
 20,170 mgr Subst. gaben 38,090 mgr CO₂ und 10,290 mgr H₂O
 $C_{34}H_{44}O_{21}$ Ber. C 51,77 H 5,58%
 Gef. „ 51,70 „ 5,71%
 $C_{34}H_{44}O_{21} + 2H_2O$ Ber. H₂O 4,36%
 Gef. „ 3,89%

Rhamnose-phenylosazon Smp. 188°

Glykose-phenylosazon Smp. 212°

Aglykon-acetat. Smp. 198°.

20,315 mgr Subst. gaben 46,420 mgr CO₂ und 7,880 mgr H₂O
 $C_{22}H_{18}O_9$ Ber. C 61,97 H 4,22%
 Gef. „ 62,31 „ 4,34%

Herb. Menthae crisp.

Mentha crispa.

Rhamnoglykosid. Ausbeute 0,19%. Gelblichgraue Sphärokrystalle. Smp. 275°.

0,1166 gr Subst. verloren bei 120° (4 Stunden) 0,0046 gr H₂O
 20,125 mgr Subst. gaben 38,290 mgr CO₂ und 10,620 mgr H₂O

C₃₄H₄₄O₂₁ Ber. C 51,77 H 5,58%
 Gef. „ 51,97 „ 5,91%

C₃₄H₄₄O₂₁ + 2H₂O Ber. H₂O 4,36%
 Gef. „ 3,94%

Rhamnose-phenylosazon Smp. 191°

Glykose-phenylosazon Smp. 211°

Aglykon-acetat. Smp. 193—194°.

20,160 mgr Subst. gaben 45,475 mgr CO₂ und 7,990 mgr H₂O

C₂₂H₁₈O₉ Ber. C 61,97 H 4,22%
 Gef. „ 61,53 „ 4,43%

Aglykon-methyläther. Smp. 191—192°.

Herb. Menthae Puleg.

Mentha Pulegium.

Rhamnoglykosid. Ausbeute aus französischem Material nur Spuren, aus Material von *Caesar & Loretz*, Halle, 0,45%. Gelblichgraue Sphärokrystalle. Smp. 278°.

0,1040 gr Subst. verloren bei 120° (4 Stunden) 0,0048 gr H₂O
 20,100 mgr Subst. gaben 37,685 mgr CO₂ und 9,710 mgr H₂O

C₃₄H₄₄O₂₁ Ber. C 51,77 H 5,58%
 Gef. „ 51,15 „ 5,4%

C₃₄H₄₄O₂₁ + 2H₂O Ber. H₂O 4,36%
 Gef. „ 4,61%

Rhamnose-phenylosazon Smp. 190°

Glykose-phenylosazon Smp. 212°

Aglykon-acetat. Smp. 192—193°.

22,090 mgr Subst. gaben 49,590 mgr CO₂ und 8,680 mgr H₂O

C₂₂H₁₈O₉ Ber. C 61,97 H 4,22%
 Gef. „ 61,22 „ 4,40%

Herb. Toddaliae.

Toddalia aculeata.

-Rhamnoglykosid. Ausbeute 0,46%. Gelbgraue Sphärokrystalle. Smp. 280°.

0,1580 gr Subst. verloren bei 120° (4 Stunden) 0,0072 gr H₂O
 21,180 mgr Subst. gaben 40,215 mgr CO₂ und 10,890 mgr H₂O

C₃₄H₄₄O₂₁ Ber. C 51,77 H 5,58%
 Gef. „ 51,80 „ 5,76%

C₃₄H₄₄O₂₁ + 2H₂O Ber. H₂O 4,36%
 Gef. „ 4,55%

Rhamnose-phenylosazon Smp. 190°

Glukose-phenylosazon Smp. 211°

Aglykon-acetat. Smp. 192—193°.

20,200 mgr Subst. gaben 45,970 mgr CO₂ und 8,010 mgr H₂O
 0,2860 gr Subst. erforderten 16,4 cm³ 0,1-n. NaOH

C₁₆H₉O₆(CH₃CO)₃ Ber. C 61,97 H 4,22 CH₃CO 30,2%
 Gef. „ 62,12 „ 4,44 „ 29,8%

Aglykon. Smp. 255°.

Linaria genistifolia.

Rhamnoglykosid.

Zur Beschaffung des Materials mussten Aussaaten vorgenommen werden. Herr Prof. Dr. *L. Jost* hatte die Liebenswürdigkeit, im botanischen Garten in Heidelberg Kulturen anzulegen. Wir danken ihm an dieser Stelle bestens für seine Bemühungen. Auch im Garten von Herrn Dr. *A. Wander* in Wabern bei Bern wurden Aussaaten gemacht, die befriedigende Ernten ermöglichten. Die Samen wurden von *Haage & Schmidt*, Erfurt, bezogen.

Bei der ersten Ernte, vor dem Blühen, betrug die Ausbeute an Rohglykosid, auf Trockenmaterial berechnet, 1,5%. Ein Jahr später ergab die Ernte, während des Blühens, 0,90% Glykosid. Gelblichgraue Sphärokrystalle. Smp. 280°.

0,1035 gr Subst. verloren bei 120° (4 Stunden) 0,0046 gr H₂O
20,800 mgr Subst. gaben 39,420 mgr CO₂ und 10,945 mgr H₂O

C₃₄H₄₄O₂₁ Ber. C 51,77 H 5,58%
Gef. „ 51,86 „ 5,89%

C₃₄H₄₄O₂₁ + 2H₂O Ber. H₂O 4,36%
Gef. „ 4,63%

Rhamnose-phenylosazon Smp. 190°

Glykose-phenylosazon Smp. 213°

Aglykon-acetat. Smp. 195°.

20,415 mgr Subst. gaben 46,340 mgr CO₂ und 7,910 mgr H₂O

C₂₂H₁₈O₉ Ber. C 61,97 H 4,22%
Gef. „ 61,92 „ 4,33%

Alkalispaltung.

Das Rhamnoglykosid (aus Hyssop) wird mit 15 Teilen 33-proz. Kalilauge unter Durchleiten von Wasserdampf 5—6 Stunden erhitzt. Das dabei übergelassene Destillat gibt an Äther eine äusserst geringe Menge einer nach Piperonal riechenden Substanz ab. Nach dem Ansäuern des Destillationsgutes wird die Destillation noch zwei Stunden fortgesetzt und schliesslich sowohl der Destillationsrückstand, als auch das Destillat mit Äther ausgeschüttelt.

Ätherauszug des sauren Destillationsrückstandes.

Der Ätherrückstand lässt deutlich verschiedenartige Krystalle erkennen. Beim Erhitzen mit Wasser schmilzt ein Teil derselben. Durch fraktionierte Krystallisation aus heissem Wasser lassen sich drei Substanzen gewinnen. Die erste Krystallisation liefert in Wasser schwer lösliche Isovanillinsäure, die nach wiederholtem Umkrystallisieren aus heissem Wasser, unter Zusatz von Blutkohle, in weissen, glänzenden Nadeln krystallisiert. Smp. 250°. (Vanillinsäure 211°.)

21,140 mgr Subst. gaben 44,100 mgr CO₂ und 8,830 mgr H₂O

21,600 mgr Subst. gaben 45,025 mgr CO₂ und 9,395 mgr H₂O

C₈H₈O₄ Ber. C 57,14 H 4,76%

Gef. „ 57,02; 56,99 „ 4,40; 4,86%

Aus dem Filtrat krystallisieren farblose Blättchen und Prismen, die bei 85—86° schmelzen und beim Erwärmen einen Geruch entwickeln, welcher zwischen Cumarin und Piperonal liegt.

21,215 mgr Subst. gaben 50,350 mgr CO₂ und 11,520 mgr H₂O

C₂H₁₀O₃ (Aceto-isovanillon) Ber. C 65,06 H 6,02%
Gef. „ 64,72 „ 6,07%

Dass die Verbindung nicht Aceto-vanillon sein kann, geht aus der gleichzeitigen Entstehung von Isovanillinsäure hervor.

Nach Abtrennung von Isovanillinsäure und Aceto-isovanillon krystallisieren aus der eingeengten, mit Blutkohle entfärbten Lauge Tafeln und Blättchen aus, welche bei 210° schmelzen. Die wässrige Lösung färbt einen mit Salzsäure befeuchteten Fichtenspan rot und gibt mit Ferrichlorid eine blauviolette Färbung. Durch diese Reaktionen und durch den Schmelzpunkt ist die Verbindung als Phloroglucin charakterisiert. Der

Ätherauszug des sauren Destillates liefert eine geringe Menge eines krystallinischen Rückstandes, der aus Isovanillinsäure und Aceto-isovanillon zu bestehen scheint. Er wurde nicht näher untersucht.

Entalkylierung des Aglykons.

Aglykon-acetat (*Scrophularia*) wird zur Verseifung und Entalkylierung mit der ungefähr 20-fachen Menge eines Gemisches gleicher Raumteile Jodwasserstoffsäure (1,96) und Eisessig während einer Stunde zum gelinden Sieden erhitzt. Das Reaktionsgemisch wird hierauf mit Wasser versetzt und mit Natriumbisulfit entfärbt. Der ausgeschiedene Niederschlag wird gewaschen und, ohne vorher zu trocknen, in wenig heissem Alkohol gelöst. Diese Lösung, mit viel heissem Wasser versetzt, scheidet beim Erkalten blassgelbe Nadeln aus, welche bei 327° schmelzen. Die alkoholische Lösung gibt mit verdünnter Ferrichloridlösung eine Grünfärbung. Durch konz. Schwefelsäure werden die Krystalle intensiv gelb gefärbt, die Lösung in Schwefelsäure ist grüngelb.

19,915 mgr Subst. gaben 45,980 mgr CO₂ und 6,665 mgr H₂O

C₁₅H₁₀O₆ (Luteolin) Ber. C 62,92 H 3,52%
Gef. „ 62,98 „ 3,75%

Luteolin-acetat. Durch kurzes Kochen von Luteolin mit Essigsäureanhydrid und entwässertem Natriumacetat. Smp. 221°.

21,725 mgr Subst. gaben 48,400 mgr CO₂ und 8,380 mgr H₂O

C₂₃H₁₈O₁₀ Ber. C 60,79 H 3,96%
Gef. „ 61,00 „ 4,31%

Bern, Wissenschaftl. Laboratorium der Dr. A. Wander, A.-G., Bern.

Sur la présence de l'argon dans les cellules vivantes

par Amé Pietet, Werner Scherrer et Louis Helfer.

(29. VII. 25.)

Dès que l'argon fut découvert, on s'empressa de rechercher s'il existe ailleurs que dans l'atmosphère, et si, comme les autres éléments de l'air, il intervient dans les phénomènes vitaux. En 1895 déjà, et à l'instigation de *Ramsay* lui-même, *G. Mac Donald* et *A. M. Kellas*¹⁾ examinèrent à ce point de vue les gaz dégagés dans la combustion des pois; ils n'y trouvèrent point d'argon.

L'année suivante, *Kellas*²⁾ arriva à un résultat différent en ce qui concerne les gaz de la respiration; il constata que l'azote retiré de l'air expiré contient un peu plus d'argon que celui de l'air ambiant (1,210% en volume au lieu de 1,186).

Après eux, d'autres chercheurs se livrèrent à des recherches semblables: *G. Tolomei*³⁾ reconnut que les bactéries qui se trouvent sur les racines des pois fixent non seulement de l'azote, mais aussi de l'argon. *Regnard* et *Schlösing*⁴⁾ déterminèrent la quantité d'argon contenue dans les gaz du sang: ils trouvèrent qu'un litre de sang de cheval contient 0,42 cm³ d'argon. Cette quantité est deux fois plus forte que la solubilité de ce gaz dans le sérum sanguin ne devrait le permettre; cela pourrait faire supposer, disent ces auteurs, que l'argon forme une combinaison lâche avec l'hémoglobine. Cette opinion fut toutefois aussitôt combattue par *Zaleski*⁵⁾ qui, ayant recueilli les gaz de la combustion de l'hémoglobine, n'y trouva point d'argon.

On voit que ces premières recherches avaient conduit à des résultats contradictoires. Elles ne furent, du reste, pas poursuivies. Une fois qu'il fut bien établi que l'argon est un gaz inerte, incapable d'entrer dans aucune combinaison, on renonça à rechercher sa présence dans les tissus des êtres vivants, et, depuis 1898, la littérature chimique est restée muette à ce sujet.

Nous inspirant de quelques idées qui se sont fait jour récemment sur les relations qui pourraient exister entre les phénomènes vitaux et ceux de la radio-activité, nous avons cru intéressant de revenir sur cette question de la production éventuelle de gaz inertes dans les processus d'ordre biologique.

Notre première idée a été de nous adresser, dans ce but, aux produits gazeux de la fermentation alcoolique du sucre. *Pasteur* a, en effet, remarqué, dès 1860⁶⁾, que les gaz qui se dégagent pendant cette fermenta-

¹⁾ Proc. Roy. Soc. London **57**, 490 (1895).

²⁾ Ibid. **59**, 66 (1896).

³⁾ C. **1897**, I, 1030.

⁴⁾ C. r. **124**, 802 (1897).

⁵⁾ B. **30**, 965 (1897).

⁶⁾ Ann. chim. [3] **58**, 323 (1860).

tation ne sont pas entièrement absorbés par la potasse; l'anhydride carbonique est mélangé d'une petite quantité d'un autre gaz. *Pasteur* semble admettre que ce gaz est de l'azote, mais il n'en donne pas la preuve; et il ajoute: „Ces expériences mériteraient d'être reprises.“

On verra, dans les pages qui suivent, qu'après avoir répété l'expérience de *Pasteur*, nous avons trouvé que ce gaz étranger est bien en majeure partie de l'azote, mais qu'il contient aussi une certaine quantité d'argon.

Nous avons reconnu ensuite que cet argon préexiste dans la levure. En effet, si l'on brûle la levure sèche en présence d'oxyde de cuivre, selon la méthode de *Dumas* pour le dosage de l'azote, on voit que cet azote renferme une notable proportion d'argon.

Une combustion semblable de la cervelle de mouton, préalablement desséchée à 40° dans le vide, nous a fourni aussi de l'argon.

Enfin, après avoir coagulé du sang de boeuf, nous avons soumis le caillot à la même dessiccation et à la même combustion. Le résultat a été identique: 1 gr. de caillot dégage près de 1 cm³ d'argon. Cet élément se trouve-t-il dans l'un des constituants du caillot, fibrine ou globules, à l'état d'un composé? Nous ne le croyons pas, car, ayant répété notre essai avec de la fibrine et de l'hémoglobine pures, nous n'avons pas plus que *Zaleski*, obtenu la moindre trace d'un gaz inerte.

L'explication la plus probable nous semble être que l'argon se trouve inclus, à l'état gazeux, dans les cellules de la levure, dans celles de la matière cérébrale et dans les globules sanguins, et qu'il ne s'en échappe que lorsque les parois de ces cellules viennent à être rompues. Quant à son origine, ce sera à de nouvelles expériences à la déterminer. Nous reviendrons du reste sur ce point à la fin de cet article.

Nous allons maintenant exposer, dans leur ordre chronologique, non pas toutes les expériences que nous avons faites, mais au moins celles d'entre elles qui nous paraissent les plus typiques et les plus probantes¹⁾.

LES GAZ DE LA FERMENTATION.

Expérience 3. — 100 gr. de glucose pur (*Kahlbaum*) sont dissous dans 200 cm³ d'eau distillée et préalablement bouillie pendant deux heures; on ajoute 600 cm³ de vin blanc du pays privé de son alcool par une distillation partielle et destiné à fournir les sels minéraux et les vitamines nécessaires au développement de la levure. On introduit dans le ballon un peu de levure de bière pure (provenant de l'Institut de botanique de l'Université), on chasse entièrement l'air du ballon par un courant de gaz carbonique, et on maintient la température à 38—40°. La fermentation dure 4 jours, et fournit 17,8 litres de gaz. Celui-ci est recueilli dans un gazomètre plein d'eau bouillie et saturée d'acide carbonique. Ce gaz a servi aux dosages suivants:

¹⁾ Pour les autres, voir la thèse de doctorat de *W. Scherrer*, Genève 1925.

Dosage de l'anhydride carbonique. — On fait passer 2300 cm³ du gaz (744 mm., 18°) dans des solutions de potasse à 30%; il reste 88 cm³, soit 3,8% non absorbés.

Dosage de l'oxygène. — 87 cm³ de gaz décarbonaté sont agités avec une solution alcaline de pyrogallol. 22,4 cm³, soit 25,8% sont absorbés.

Dosage des gaz combustibles. — Une certaine quantité du gaz décarbonaté est dirigée sur de l'oxyde de cuivre chauffé au rouge. Il n'y a ni diminution du volume primitif, ni formation d'eau; donc absence d'hydrogène et d'hydrocarbures.

Dosage des gaz inertes. — Nous avons essayé de les isoler en faisant passer le gaz décarbonaté successivement sur du calcium et sur du magnésium, tous deux chauffés au rouge sombre. Recueilli dans un tube de *Geissler*, le gaz résiduel donne le spectre de l'azote; cependant on y aperçoit quelques raies supplémentaires qui semblent appartenir à celui de l'argon. La raie jaune de l'hélium est absente.

Il résulte de cette expérience que le magnésium et le calcium ne se prêtent pas à une absorption absolument complète de l'azote.

Expérience 5. — Mêmes quantités de substances que dans l'expérience 3. Au bout de deux heures, la fermentation étant en pleine activité, on reçoit une partie des gaz dans un cylindre gradué rempli de mercure. Le volume recueilli, réduit à 0° et à 760 mm, est de 379,3 cm³. Après introduction d'une solution de potasse à 33%, il reste dans le cylindre 4,7 cm³, soit 1,24% de gaz non absorbé.

Dosage de l'oxygène. — 84 cm³ de ce gaz sont agités avec une solution alcaline de pyrogallol. 22,8 cm³, soit 27,2% sont absorbés.

Dosage des gaz inertes. — 23 cm³ de gaz décarbonaté sont introduits dans un eudiomètre à mercure; ils y sont mélangés à 3 fois leur volume d'oxygène pur (préparé à l'aide de l'oxyde de mercure) et soumis à l'action de l'étincelle électrique en présence de potasse caustique, jusqu'à ce que leur volume ne diminue plus. On introduit alors dans l'eudiomètre une solution alcaline de pyrogallol, qui absorbe rapidement l'oxygène en excès. Il reste 0,6 cm³, soit 2,6% d'un gaz inerte.

Introduit dans un tube de *Geissler*, ce gaz donne, de la façon la plus nette, le spectre rouge de l'argon. Ce spectre se superpose exactement à celui de l'argon retiré de l'air. Nous en avons mesuré les raies principales, en particulier celles qui sont caractérisées par les longueurs d'onde: 7056, 6965, 6753, 6676, 6415, 6212, 6034, 5912, 5740, 5651, 5607, 5559, 5496, 5451, 5188.

De cette expérience il résulte que le gaz étranger que nous avons trouvé accompagner l'anhydride carbonique dans la fermentation du glucose, possède la composition suivante:

| | |
|-------------------|-------|
| Azote | 70,2% |
| Oxygène | 27,2% |
| Argon | 2,6% |

Ces trois gaz sont ceux de l'air; leurs proportions respectives ne sont pas très éloignées de celles où ils se trouvent, soit dans l'atmosphère, soit dans l'eau aérée. Il était donc indispensable d'établir, avant d'aller plus loin, que leur présence n'était pas due à une rentrée d'air dans nos appareils ou au fait que l'eau de nos gazomètres et de nos solutions, bien que soigneusement bouillie, eût cependant retenu une petite quantité d'air. Il s'agissait, pour cela, de reprendre nos expériences en écartant ces deux causes d'erreur, c'est-à-dire en ne recueillant et en ne manipulant les gaz que sur du mercure, et en ne nous servant que d'appareils d'une étanchéité parfaite et dans lesquels on pût faire le vide. Nous

avons, dans ce but, construit un appareil, entièrement en verre soudé, qui a pu remplir ces deux conditions.

Cet appareil (voir le croquis page 541), destiné avant tout à isoler et à mesurer l'argon, se compose essentiellement de 3 parties :

un réservoir ou azotomètre E, où est recueilli et mesuré le gaz décarbonaté, un eudiomètre K, où ce gaz est soumis à l'action de l'étincelle électrique, un tube Q, où le gaz résiduel est mesuré.

Ces trois parties sont reliées les unes aux autres par un système de robinets qui permet de les faire fonctionner séparément et de n'avoir pas à les disjoindre pour renouveler les solutions de potasse et de pyrogallate.

L'azotomètre E est relié au ballon de fermentation par l'intermédiaire d'un flacon laveur à potasse D. D'autre part, le tube Q peut être mis en communication avec une trompe *Vollmer* à vapeur de mercure, ainsi qu'à un tube de *Geissler* V.

Pour faire fonctionner cet appareil, on commence par chasser l'air du ballon de fermentation au moyen d'un courant de gaz carbonique, que l'on fait passer, le robinet B étant ouvert, pendant une demi-heure; puis on ferme ce robinet et on laisse la fermentation se développer. Lorsque la pression des gaz, indiquée par le manomètre A, est suffisante, on laisse, en ouvrant le robinet C, les gaz pénétrer lentement dans le flacon laveur D, qui contient une solution de potasse à 33%.

De ce flacon laveur, le gaz non absorbé passe dans l'azotomètre E, qui est entièrement rempli de mercure. On y introduit encore quelques cm³ de potasse et on laisse le gaz séjourner à leur contact jusqu'à ce que les dernières traces d'anhydride carbonique en aient disparu.

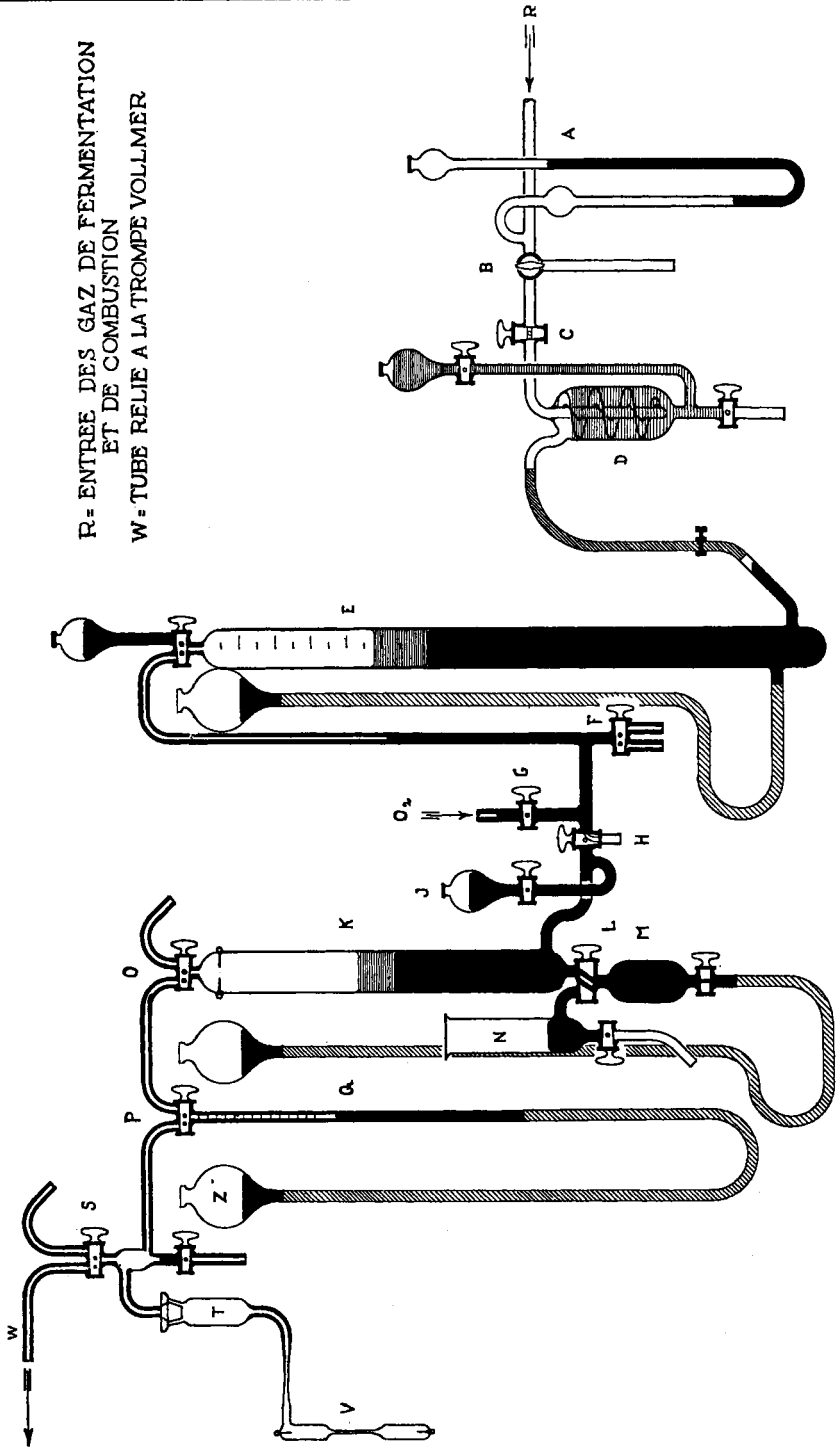
Le gaz ainsi complètement décarbonaté, et qui est un mélange d'azote, d'oxygène et d'argon, est alors transvasé, par le jeu du réservoir à mercure F, dans l'eudiomètre K, qui est rempli de mercure. En ouvrant le robinet G, on fait pénétrer la quantité nécessaire d'oxygène, contenu dans un petit gazomètre à mercure, puis on introduit la solution de potasse par l'intermédiaire des vases N et M. On fait jaillir l'étincelle jusqu'à ce que le volume gazeux ne diminue plus, ce qui dure parfois une vingtaine d'heures. La potasse peut être renouvelée au moyen des dispositifs L et M. Lorsque la combustion de l'azote est terminée, on remplace, par les mêmes voies, la potasse par une solution alcaline de pyrogallol, que l'on renouvelle de même, si cela est nécessaire.

Le faible résidu gazeux qui occupe le sommet de l'eudiomètre est alors transvasé, à l'aide des robinets O et P, dans le tube Q, gradué en dixièmes de centimètre cube, où son volume est mesuré. On peut de là, en manoeuvrant le réservoir Z, le recueillir dans d'autres récipients ou le faire pénétrer directement dans le tube de *Geissler* V; dans ce dernier cas, on fait, au moyen de la trompe *Vollmer*, le vide complet dans toutes les parties de l'appareil désignées par les lettres W, T et V, on interrompt la communication avec la trompe en tournant le robinet S, puis on ouvre le robinet P; le gaz se répand alors dans tout l'espace vide. Avant d'arriver au tube de *Geissler*, il traverse le tube T, qui contient de l'anhydride phosphorique et quelques feuilles d'or; il leur abandonne la vapeur d'eau et les traces de vapeur de mercure qu'il peut contenir.

Nous nous sommes servis de cet appareil pour toutes les expériences suivantes.

Expérience 8. — 50 gr. de glucose pur (*Kahlbaum*) sont dissous dans 800 cm³ d'eau bouillie; on ajoute 50 gr. de levure comprimée du commerce, et 10 cm³ d'une solution contenant par litre 20 gr. de nitrate de potasse, 10 gr. de chlorure de magnésium, 10 gr. de nitrate de chaux et 10 gr. de phosphate de potasse. On porte la température à 38—40° et on laisse fermenter pendant plusieurs heures. En opérant comme il vient d'être dit, nous avons recueilli 2,0 cm³ de gaz inerte. Nous en avons

R = ENTREE DES GAZ DE FERMENTATION
ET DE COMBUSTION
W = TUBE RELIE A LA TROMPE VOLLMER



déterminé la densité par sa vitesse d'écoulement, comparée à celle d'un même volume d'oxygène. Nous avons obtenu les chiffres suivants :

Temps d'écoulement de l'oxygène 12,2 secondes
 „ „ „ „ notre gaz 13,9 „

d'où l'on calcule pour la densité de notre gaz par rapport à l'air :

1,43.

La densité de l'argon est 1,38.

Etant donnée la petite quantité de gaz qui a servi à cette détermination, on peut, croyons-nous, considérer ce résultat comme suffisamment concluant.

Expérience 11. — Nous avons voulu nous assurer, par une expérience à blanc, de la parfaite étanchéité de notre appareil, et acquérir en même temps la certitude que l'argon que nous avons recueilli ne peut provenir de traces d'air dissoutes dans la solution sucrée ou dans celles de potasse ou de pyrogallate.

Pour cela, nous avons chargé notre ballon de fermentation de la même manière que dans l'expérience 8 (50 gr. de glucose, 800 cm³ d'eau, 10 cm³ de solution nutritive), en omettant la levure. Nous avons chassé l'air du ballon par un courant d'azote pur, préparé par le nitrite de soude et le chlorure d'ammonium; nous avons porté la température du liquide à 38—40° et y avons fait passer pendant 4 heures un double courant d'azote et de gaz carbonique, à raison de 1 bulle du premier pour 8—10 bulles du second, et cela avec une vitesse voisine de celle avec laquelle ces gaz se dégagent pendant la fermentation. L'anhydride carbonique et l'azote ont été séparés comme il a été dit plus haut, et l'azote brûlé dans l'eudiomètre. Nous n'avons obtenu aucun résidu gazeux.

Expérience 14. — Les expériences 3 et 5 ayant donné des chiffres assez différents pour la composition du gaz brut de la fermentation, soit :

| | Exp. 3 | Exp. 5 |
|-------------------------|--------|--------|
| CO ₂ | 96,20% | 98,76% |
| O ₂ | 0,98% | 0,38% |
| N ₂ + Ar . . | 2,82% | 0,86% |

nous avons voulu rechercher si ces divergences provenaient du fait que les échantillons examinés avaient été prélevés à des moments plus ou moins éloignés du commencement de la fermentation, autrement dit si la composition du gaz brut varie au cours de la fermentation.

Nous avons, pour cela, chargé notre ballon comme dans l'expérience 8, et nous avons prélevé à différents moments un échantillon du gaz, dans lequel nous avons dosé l'anhydride carbonique et l'oxygène (le mélange

d'azote et d'argon étant estimé par différence). Nous avons obtenu les chiffres suivants :

| | Après 30' | Après 1 h. | Après 2 h. | Après 7 h. |
|--------------------------|-----------|------------|------------|------------|
| CO ₂ | 85 % | 96 % | 98,2% | 99,93% |
| O ₂ | 3,1% | 1,5% | 0,8% | 0 % |
| N ₂ + Ar. . . | 11,9% | 2,5% | 1,0% | 0.07% |

On voit que les gaz élémentaires se dégagent principalement au début de la fermentation, et que leurs proportions relatives ne restent pas constantes.

Ce qui, en revanche, est constant, c'est la présence de l'argon. Nous l'avons constatée, sans aucune exception, dans toutes nos expériences de fermentation, non seulement dans celles qui sont relatées ici, mais aussi dans celles, plus nombreuses encore, que nous passons sous silence.

Quant à la proportion de l'argon par rapport aux autres gaz ou à la levure, il était difficile de la déterminer exactement. Elle nous a paru cependant varier assez peu, et rester voisine de celle que nous avons indiquée plus haut. En nous basant sur l'ensemble de nos observations, nous estimons que, la fermentation de 50 gr. de glucose avec 30 gr. de levure (sèche) étant poussée à bout, le volume de l'argon dégagé de la solution sucrée ne doit pas être inférieur à 4 cm³. Et sans doute en reste-t-il encore une certaine quantité dissoute dans le liquide.

Afin de savoir si cet argon préexiste dans la levure, nous avons fait les expériences suivantes :

PRÉSENCE DE L'ARGON DANS LA LEVURE DE BIÈRE.

Expérience 20. — Dosage de l'eau dans la levure comprimée qui a servi à nos derniers essais :

17,01 gr. de levure humide, desséchés à 25° dans le vide sûr de l'acide sulfurique jusqu'à poids constant (48 h.), ont laissé 5,05 gr. de levure sèche.

1,9006 gr. de levure humide, traités de même, ont laissé 0,5614 gr. de levure sèche.

Teneur en eau de la levure comprimée : 70,31 ; 70,46%.

Expérience 21. — 0,9802 gr. de cette levure desséchée sont brûlés en présence d'oxyde de cuivre, selon la méthode de *Dumas* pour le dosage de l'azote. Pour séparer l'azote de l'argon, nous nous servons du même appareil, en remplaçant seulement le ballon de fermentation par le tube à combustion.

Le résidu gazeux que nous obtenons dans l'eudiomètre occupe un volume de 0,30 cm³. Son spectre le caractérise comme étant de l'argon pur.

Remarquons que dans cette expérience, faite dans les conditions habituelles de tous les dosages d'azote dans les composés organiques, aucune cause d'erreur ne peut provenir du contact des gaz avec de l'eau.

Expérience 22. — 0,9581 de levure sèche du commerce, traités de même, ont donné 0,26 cm³ d'argon.

Il résulte de ces deux expériences que la levure sèche donne par combustion de 0,28 à 0,31 cm³ d'argon par gramme. Ce sont là des quantités environ deux fois plus fortes que celles que fournirait le même poids de levure s'il servait à faire fermenter du glucose. Un tiers seulement de l'argon contenu dans la levure se dégage donc pendant la fermentation.

PRESENCE DE L'ARGON DANS LE SANG ET DANS LA MATIÈRE CÉRÉBRALE.

Nous avons recherché ensuite si certains tissus d'origine animale donneraient aussi de l'argon par combustion.

Expérience 25. — Une petite quantité de cervelle fraîche de mouton est desséchée dans le vide à la température ordinaire.

1,0116 gr. du produit sec, brûlés avec de l'oxyde de cuivre, ont donné 51 cm³ d'azote brut.

23,5 cm³ de cet azote ont laissé dans notre eudiomètre un résidu d'argon mesurant 0,4 cm³.

D'où l'on calcule que 1 gr. de cervelle sèche dégage 0,86 cm³ d'argon, soit trois fois plus que la levure.

Expérience 27. — Nous avons coagulé du sang de boeuf, séparé le caillot par centrifugation, et desséché ce caillot dans le vide.

1,4362 gr. de caillot sec ont donné par combustion 60 cm³ de gaz décarbonaté. 40 cm³ de ce gaz ont laissé dans l'eudiomètre 0,8 cm³ d'argon.

D'où l'on calcule que 1 gr. de caillot dégage 0,84 cm³ d'argon, quantité très voisine de la précédente.

Les trois matériaux que nous avons examinés, levure de bière, cervelle et caillot sanguin, donnent donc par combustion des quantités notables d'argon. Ce point nous paraît acquis. Mais une question capitale se pose: Cet argon fait-il partie intégrante de la matière, ou lui est-il simplement fixé superficiellement par un phénomène d'adhésion? On sait avec quelle énergie les substances pulvérulentes, et surtout colloïdales, adsorbent et retiennent l'air et les gaz ambiants, même après avoir séjourné longtemps dans le vide. Ce phénomène interviendrait-il dans les cas qui nous occupent? Il est vrai que, pour dégager 0,84 cm³ d'argon, 1 gr. de caillot devrait avoir adsorbé 80 cm³ d'air, ce qui paraît excessif; mais ne pourrait-on pas, à la rigueur, songer à un pouvoir d'adsorption électif de ce caillot pour l'un des éléments de l'air?

Afin de répondre à cette objection, nous avons répété nos dernières expériences avec deux des composés chimiques définis contenus dans le

caillot, la fibrine et l'hémoglobine, pris tous deux à l'état de pureté et séchés seulement à l'air. Nous les avons brûlés dans les mêmes conditions que le caillot lui-même.

Expérience 30. — 0,8856 gr. d'hémoglobine (*Merck*) n'ont laissé par combustion aucune trace d'un gaz inerte.

Expérience 31. — Avec 0,6156 gr. d'hémoglobine, même résultat négatif.

Expérience 32. — Avec 0,6352 gr. de fibrine (*de Haën*), idem.

Il nous paraît ainsi démontré que l'argon que nous avons obtenu par combustion du caillot sanguin ne s'y trouvait pas retenu grâce à un phénomène d'adsorption superficielle, car ce phénomène aurait dû se manifester aussi pour la fibrine et l'hémoglobine. L'argon est donc partie constituante de la matière même du caillot. On peut sans doute en dire autant de la cervelle et de la levure.

Une dernière question reste à résoudre: Cet argon est-il d'origine atmosphérique et a-t-il pénétré dans les cellules par une sorte d'assimilation, ou provient-il de quelque autre source?

A cette question nous ne pouvons répondre encore; la solution du problème devra découler de nouvelles expériences. Mais en attendant que ces expériences soient faites, nous ne pouvons nous empêcher d'émettre une supposition, simple hypothèse de travail, que nous ne nous permettons de présenter, bien entendu, que sous toutes réserves.

Il nous paraît possible que l'argon contenu dans les cellules vivantes soit d'origine radio-active. On sait que la présence du potassium est nécessaire à toute manifestation de la vie. On sait que cet élément (ou tout au moins l'un de ses isotopes) est radio-actif et émet des rayons β . Mais on ignore quels sont ses produits de désintégration; il ne nous semble pas inadmissible que l'un d'eux soit l'argon.

Nous nous sentons encouragés à émettre cette hypothèse par les intéressantes observations qu'ont publiées récemment M. *Freundler* et M^{lles} *Ménager*, *Laurent* et *Lelièvre*¹⁾ sur l'équilibre qui existe, dans les tissus des algues marines, entre l'iode et l'étain, équilibre qui pourrait s'expliquer, selon eux, par une transformation de ces éléments l'un dans l'autre sous l'influence de la vie.

Il est superflu d'insister sur l'importance que de semblables recherches pourront acquérir pour la connaissance des phénomènes d'ordre biologique; pour notre part, nous poursuivrons les nôtres avec toute l'activité possible.

Genève, Laboratoire de chimie organique de l'Université.

¹⁾ Notes et mémoires publiés par l'Office scientifique et technique des Pêches maritimes, 41, 3 (1925); C. r. 180, 536 (1925).

Recherches sur les dérivés des acides cumidiniques et pyromellithique

par **Henri de Diesbach** et **German Zurbriggen**.

(6. VIII. 25.)

Depuis quelques années l'acide pyromellithique a pris dans les travaux scientifiques une certaine importance. La synthèse de la dinapht-anthracène-diquinone linéaire et de ses dérivés soit par *Philippi*¹⁾, soit par l'un de nous²⁾ au moyen de cet acide, l'étude des différentes imides de l'acide pyromellithique par *H. Meyer* et *K. Steiner*³⁾ en sont une preuve. Cependant, jusqu'à ce jour, la difficulté de préparer l'acide pyromellithique était un obstacle à une étude approfondie de ses réactions. *Philippi*⁴⁾ d'une part et l'un de nous d'autre part⁵⁾ ont indiqué une synthèse de cet acide, mais elle a été de beaucoup dépassée par la méthode de *J. v. Braun* et *G. Lemke*⁶⁾ qui consiste à oxyder l'octo-hydro-anthracène par le permanganate de potassium, d'abord en solution alcaline, ensuite en solution acide. On peut dire aujourd'hui que l'acide pyromellithique est un produit de départ que l'on peut se procurer sans trop de peine.

Cependant, c'est avec justesse que *v. Braun* met en garde les chimistes de vouloir sans autre appliquer à l'anhydride pyromellithique toutes les réactions si variées de l'anhydride phtalique. En effet *Ephraïm*⁷⁾ avait déjà constaté que l'éther éthylique de l'acide pyromellithique se condense avec l'éther acétique comme le fait l'éther de l'acide phtalique qui donne un dérivé du dicéto-hydrindène; mais, tandis que l'on peut dans ce second cas, par élimination d'alcool et d'acide carbonique, obtenir le dicéto-hydrindène, cette réaction n'a pas lieu dans la série de l'acide pyromellithique et l'on n'obtient que des produits de décomposition.

De même *Silberrad*⁸⁾ appliquant la synthèse de la fluorescéine à l'anhydride pyromellithique ne peut effectuer la condensation que d'un seul côté et obtient une fluorescéine contenant deux carboxyles de plus que la fluorescéine ordinaire.

Même si l'on veut supposer que les deux paires de groupes carboxyliques de l'acide pyromellithique réagiront chacune comme un acide phtalique, il reste encore une difficulté à surmonter. Toute réaction de l'anhydride pyromellithique, même analogue à une réaction de l'anhydride

¹⁾ M. **32**, 634 (1911); **34**, 701 (1913); **43**, 620 (1923).

²⁾ de *Diesbach* et *Schmidt*, Helv. **7**, 644 (1924).

³⁾ M. **35**, 395 (1924).

⁴⁾ B. **57**, 681 (1924).

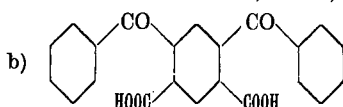
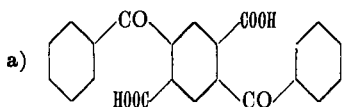
⁴⁾ A. **428**, 286 (1922).

⁷⁾ B. **34**, 2779 (1901).

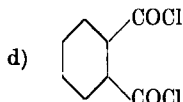
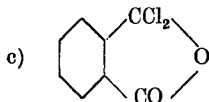
⁵⁾ Helv. **6**, 548 (1923).

⁸⁾ Soc. **89**, 1787 (1906).

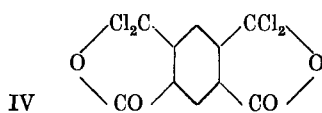
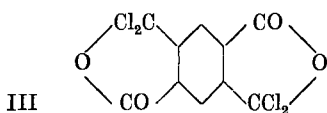
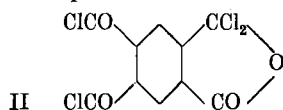
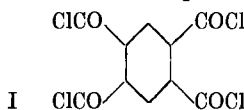
phtalique, donne en général naissance à deux isomères. Ainsi, par condensation de l'anhydride pyromellithique avec le benzène en présence de chlorure d'aluminium on obtient deux acides isomères a) et b).



Cette isomérisie se retrouvera aussi dans tous les dérivés asymétriques de l'acide pyromellithique. Le chlorure de l'acide phtalique peut d'après *E. Ott*¹⁾ exister sous deux modifications c) et d):



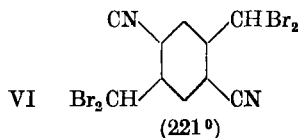
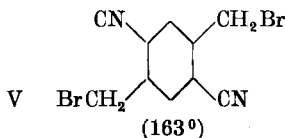
En suivant le même raisonnement le chlorure de l'acide pyromellithique pourrait théoriquement exister sous quatre modifications I—IV:



Faisant abstraction des formules I et II, nous voyons que les formules III et IV peuvent donner naissance à toute une série de dérivés isomères, p. ex. analogues à la phtalide, à la phtalimide etc.

La préparation et l'identification de dérivés de ce genre est le but du présent travail. Pour cela il faut prendre comme point de départ, non pas l'acide pyromellithique, mais les acides cumidiniques isomères dont l'un de nous a indiqué une préparation relativement facile en partant des bibromoxylènes²⁾.

Si l'on fait passer entre 160—200° un courant de brome (de préférence des vapeurs de brome entraînées par un courant d'anhydride carbonique) dans le dinitrile de l'acide β -cuminidique préalablement fondu, on obtient suivant la durée de l'opération et la température le 2,5-dicyano-1,4-bis(bromométhyl)-benzène V (P. de f. 163°) ou le 2,5-dicyano-1,4-bis(bibromométhyl)-benzène VI (P. de f. 221°).

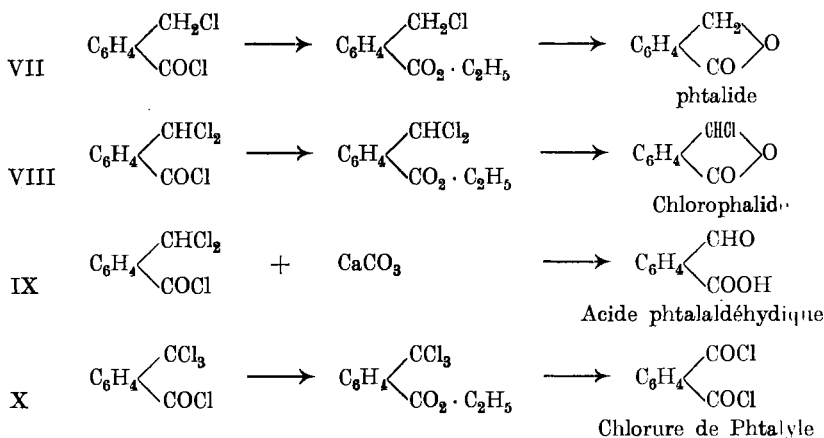


¹⁾ A. 392, 245 (1912).

²⁾ de *Diesbach*, Helv. 6, 540 (1923).

Si l'on traite de la même manière le dinitrile de l'acide α -cumidinique, on obtient le 4,6-dicyano-1,3-bis(bromométhyl)-benzène (P. de f. 114⁰), mais si l'on veut introduire encore des atomes de brome en élevant la température, il se produit une décomposition et l'on ne peut isoler de produit tétrabromé.

Au lieu des nitriles on peut prendre comme point de départ les chlorures des acides cumidiniques. *W. Davies* et *H. Perkin*¹⁾ ont étudié l'action des halogènes sur les chlorures des acides toluïques. Ils arrivaient à remplacer dans le groupement méthyle de l'acide *o*-toluïque (le seul qui nous intéresse par analogie) un, deux ou trois atomes d'hydrogène par de l'halogène. Il est à remarquer que si l'on se sert de brome, le chlorure d'acide est tout d'abord transformé en bromure d'acide. *Davies* et *Perkin* ont par cette méthode effectué les synthèses suivantes.



En appliquant ces procédés aux acides cumidiniques, nous sommes arrivés, pour le moment, à introduire dans chaque groupement méthyle 1 et 2 atomes de brome et à effectuer les réactions VII et IX, nous réservant l'étude des deux autres réactions pour plus tard.

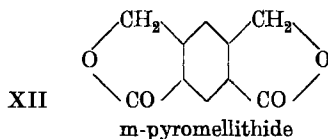
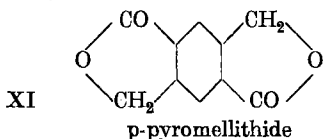
La bromuration des chlorures des acides cumidiniques n'offre pas de difficultés. Il y a, comme nous l'avons remarqué précédemment, un remplacement du chlore par le brome, puis bromuration de la chaîne secondaire. Suivant la température et la quantité de brome, on obtient comme produit final pour l'acide β -cumidinique le dibromure de l'acide 1,4-bis(bromométhyl)-benzène-dicarbonique (P. de f. 117,5⁰) ou le dibromure de l'acide 1,4-bis(bibromométhyl)-benzène-2,5-dicarbonique (P. de f. 149⁰). Pour l'acide α -cumidinique, la réaction est un peu différente. A l'inverse de ce qui se passe pour le dinitrile correspondant, il se substitue très facilement deux atomes de brome par groupement méthyle et l'on obtient comme produit principal le dibromure de l'acide 1,3-bis(bibromométhyl)-benzène-4,6-dicarbonique (P. de f. 104⁰).

¹⁾ Soc. 121, 2202 (1922).

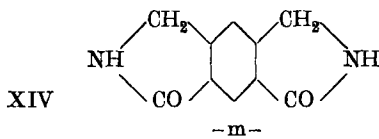
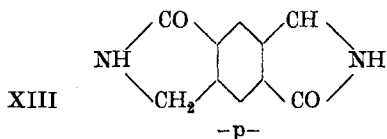
Le bromure de l'acide bibromé correspondant n'a pu être obtenu qu'à l'état impur en bromant à une température de 130° environ et en interrompant l'apport d'halogène bien avant que la quantité théorique eut été atteinte. Ce produit impur a cependant pu servir aux synthèses prévues.

A l'aide de ces différents produits bromés nous avons préparé les dérivés isomères suivants:

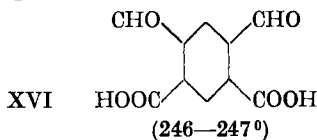
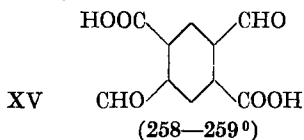
A) les analogues de la phtalide, soit la dilactone de l'acide 1,4-bis-(oxyméthyl)-benzène-2,5-dicarbonique XI et la dilactone de l'acide 1,3-bis-(oxyméthyl)-benzène-4,6-dicarbonique XII. Par simplification nous les appellerons *p*- et *m*-pyromellithide.



B) les analogues de la phtalimidine, soit le dianhydride de l'acide 1,4-bis(aminométhyl)-benzène-2,5-dicarbonique XIII (*p*-pyromellith-diimidine) et le dianhydride de l'acide 1,3-bis(aminométhyl)-benzène-4,6-dicarbonique XIV (*m*-pyromellith-diimidine).



C) les analogues de l'acide phtalaldéhyde, soit l'acide 1,4-di-aldéhydobenzène-2,5-dicarbonique XV (P. de f. 258—259°) et l'acide 1,3-di-aldéhydobenzène-4,6-dicarbonique XVI (P. de f. 246—247°).

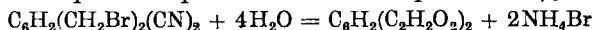


De tous ces dérivés, seuls les acides dialdéhydo-dicarboniques se prêtent à une étude subséquente. Les pyromellithides et les diimidines, vu leur peu de solubilité même dans les solvants de point d'ébullition élevé, ne donnent pas les réactions propres à la phtalide ou à la phtalimidine.

Préparation des pyromellithides.

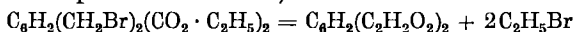
On peut employer trois moyens différents:

Chauffer les dinitriles bibromés en tube scellé à 150° avec une solution de gaz chlorhydrique dans de l'acide acétique à 75%¹⁾, ou plus simplement les saponifier par l'acide sulfurique de 70% bouillant:

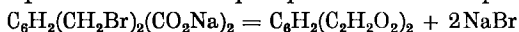


¹⁾ Analogie Cassirer, B. 25, 3021 (1892).

Chauffer les éthers éthyliques des acides dibromo-cumidiniques au-dessus de leur point de fusion¹⁾:

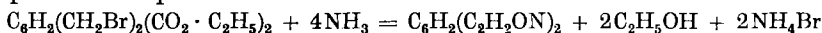


Dissoudre les acides dibromo-cumidiniques dans le carbonate de soude; il se précipite au bout de quelques minutes le produit cherché²⁾.



Les pyromellith-diimidines.

On se sert avec avantage des éthers éthyliques des acides dibromo-cumidiniques, en faisant passer un courant de gaz ammoniac dans leur solution alcoolique bouillante; le produit de réaction se dépose au bout de peu de temps.

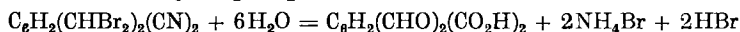


Si l'on mélange une solution alcoolique d'aniline à la solution des éthers des acides cumidiniques dibromés, on obtient les *dianiles* correspondants.

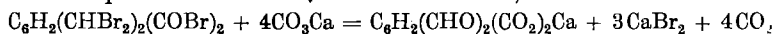
Les acides dialdéhydo-dicarboniques.

Ces acides peuvent se préparer de deux façons:

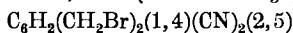
Chauffer les dinitriles des acides tétrabromo-cumidiniques dans l'acide sulfurique concentré à 160°, jusqu'à ce qu'il n'y ait plus de dégagement d'acide bromhydrique, puis couler dans l'eau:



Chauffer les bromures des acides cumidiniques tétrabromés dans une suspension aqueuse de carbonate de calcium³⁾:



1° *2,5-Dicyano-1,4-bis(bromométhyl)-benzène (V).*



On fait passer un courant de brome⁴⁾ dans 5 gr. du dinitrile fondu de l'acide β -cumidinique (P. de f. 209,5—210°). On abaisse peu à peu la température pour autant que la masse ne devient pas solide et on la maintient dans la suite à 175°. Lorsque l'augmentation de poids est de 5 gr. environ (durée de l'opération 7—8 heures), on reprend par du benzène chaud, on filtre, on distille une partie du benzène. Par refroidissement il cristallise un mélange de produits di- et tétrabromés. On chauffe dans l'alcool bouillant et l'on filtre. Le produit tétrabromé reste insoluble, et le produit dibromé cristallise par refroidissement. Le rendement est de 7—8 gr.

¹⁾ Analogie *Dawies et Perkin*, loc. cit.

²⁾ Cette réaction n'est pas décrite par *Dawies et Perkin*.

³⁾ Analogie *Dawies et Perkin*, loc. cit.

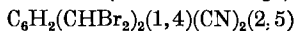
⁴⁾ Tous les essais ont été faits dans une éprouvette rodée à un réfrigérant ascendant; un courant d'anhydride carbonique entraîne les vapeurs de brome.

Le 2,5-dicyano-1,4-bis(bromométhyl)-benzène cristallise en bâtonnets fondant à 163°, assez solubles dans l'alcool, le benzène et l'acide acétique.

Pour l'analyse la substance a été séchée à 100°¹)

| | | | |
|--|-------------------------------------|---------------|-----------------------------|
| 0,1533 gr. subst. ont donné | 0,2169 gr. CO ₂ | et | 0,0308 gr. H ₂ O |
| 0,1705 gr. subst. ont donné | 14,6 cm ³ N ₂ | (20°, 696 mm) | |
| 0,1202 gr. subst. ont donné | 0,1422 gr. AgBr | | |
| Calculé pour C ₁₀ H ₆ N ₂ Br ₂ | C 38,23 | H 1,93 | N 8,92 Br 50,80% |
| Trouvé | „ 38,60 | „ 2,25 | „ 9,08 „ 50,34% |

2° 2,5-Dicyano-1,4-bis(bibromométhyl)-benzène (VI).

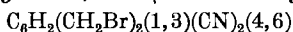


Ce produit, qui se trouve en petite quantité dans la préparation précédente, peut être obtenu comme produit principal si l'on continue l'apport de brome jusqu'à ce que la quantité théorique d'halogène ait été absorbée. On reprend la masse par le benzène, filtre et laisse cristalliser.

Ce produit est soluble dans le benzène et l'acide acétique, insoluble dans l'alcool. Il fond à 221°. Il n'est pas changé par l'action de l'acide sulfurique bouillant de 70%, mais seulement par l'acide sulfurique concentré à 160°, avec lequel il donne l'acide dialdéhydo-dicarbonique correspondant.

| | | | |
|--|-----------------------------------|---------------|-----------------------------|
| 0,1562 gr. subst. ont donné | 0,1460 gr. CO ₂ | et | 0,0166 gr. H ₂ O |
| 0,1928 gr. subst. ont donné | 11 cm ³ N ₂ | (20°, 693 mm) | |
| 0,1360 gr. subst. ont donné | 0,2160 gr. AgBr | | |
| Calculé pour C ₁₀ H ₄ N ₂ Br ₄ | C 25,44 | H 0,86 | N 5,94 Br 67,77% |
| Trouvé | „ 25,44 | „ 1,19 | „ 6,07 „ 67,59% |

3° 4,6-Dicyano-1,3-bis(bromométhyl)-benzène.



On brome 5 gr. du dinitrile de l'acide α -cumidinique (P. de f. 144 à 145°) à la température de 165° jusqu'à augmentation de poids de 5 gr. On reprend par le benzène bouillant, on filtre et on évapore à petit volume. Après un long repos, il cristallise de long prismes qui s'effleurissent à l'air, plus rapidement à 90°, pour fondre à 114°. La substance est excessivement soluble dans le benzène et l'alcool, moins dans la ligroïne.

| | | | |
|--|-------------------------------------|---------------|-----------------------------|
| 0,1696 gr. subst. ont donné | 0,2371 gr. CO ₂ | et | 0,0370 gr. H ₂ O |
| 0,1710 gr. subst. ont donné | 14,8 cm ³ N ₂ | (19°, 694 mm) | |
| 0,1373 gr. subst. ont donné | 0,1645 gr. AgBr | | |
| Calculé pour C ₁₀ H ₆ N ₂ Br ₂ | C 38,23 | H 1,93 | N 8,92 Br 50,80% |
| Trouvé | „ 38,14 | „ 2,34 | „ 9,14 „ 50,98% |

Remarque: Tous les nitriles bromés attaquent l'épiderme et causent des eczémas. Il faut être prudent dans leur manutention.

¹) Il est bon de sécher au bain-marie tous les produits décrits dans ce travail. Ils semblent cristalliser avec des molécules de dissolvant qu'ils perdent au séchage.

4^o *Dibromure de l'acide 1,4-bis(bromométhyl)-benzène-2,5-dicarbonique.*



On chauffe 5 gr. d'acide β -cumidinique avec 11 gr. de pentachlorure de phosphore et 15 cm³ de benzène jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus d'acide chlorhydrique. On distille le benzène et l'oxychlorure de phosphore dans le vide, on reprend par le benzène, filtre de quelques impuretés et distille à nouveau le benzène dans le vide.

Le chlorure d'acide ainsi obtenu (P. de f. 116^o) est traité par le brome comme dans les exemples précédents à une température ne dépassant pas 160^o. Lorsque l'augmentation de poids atteint 5 gr., soit un peu moins que la théorie ne l'exige, on reprend par peu de benzène bouillant, filtre et laisse refroidir. Le produit cristallise en longs prismes qui s'effleurissent à 90^o et fondent à 117—117,5^o. Il est assez stable pour être conservé longtemps à l'abri de l'humidité.

0,1913 gr. subst. ont donné 0,2103 gr. CO₂ et 0,0258 gr. H₂O

0,1309 gr. subst. ont donné 0,2072 gr. AgBr

Calculé pour C₁₀H₆O₂Br₄ C 25,13 H 1,27 Br 66,92%

Trouvé „ 24,97 „ 1,37 „ 67,35%

5^o *Acide 1,4-bis(bromométhyl)-benzène-2,5-dicarbonique.*

On chauffe 1 gr. du dibromure d'acide précédent dans 8 gr. d'acide formique anhydre vers 85—90^o. Il se dégage de l'oxyde de carbone et de l'acide bromhydrique. En quelques minutes la réaction est terminée. On refroidit, on filtre, on lave à l'eau, puis avec un peu de benzène bouillant.

L'acide est insoluble dans l'eau, l'éther et le benzène, mais soluble dans l'alcool et l'acide acétique glacial. Dans ces solvants, l'acide cristallise après un long repos sous forme d'écaillés brillantes se décomposant sans fondre à 339—340^o.

L'acide se dissout à froid dans le carbonate de soude; après quelques minutes, la solution se trouble et il se précipite quantitativement la p-pyromellithide (voir page 550).

0,1268 gr. subst. ont donné 0,1340 gr. AgBr

Calculé pour C₁₀H₆O₄Br₂ Br 45,42%

Trouvé „ 44,99%

L'éther diéthylique de cet acide se prépare en versant sur le bromure d'acide un peu d'alcool absolu. Le mélange s'échauffe, il se dégage de l'acide bromhydrique et les cristaux changent de forme. On purifie l'éther par cristallisation dans l'alcool où il est peu soluble. Il fond à 163—163,5^o avec décomposition en donnant en quantité théorique de la p-pyromellithide avec dégagement de bromure d'éthyle.

0,1802 gr. subst. ont donné 0,2743 gr. CO₂ et 0,0636 gr. H₂O

0,1228 gr. subst. ont donné 0,1128 gr. AgBr

Calculé pour C₁₄H₁₆O₄Br₂ C 41,20 H 3,94 Br 39,10%

Trouvé „ 41,45 „ 3,99 „ 39,09%

6^o *Dibromure de l'acide 1,4-bis(bibromométhyl)-benzène-2,5-dicarbonique.*



Si dans l'exemple 4^o on continue à introduire du brome à une température de 180—190^o, jusqu'à ce que l'augmentation de poids soit

de 11,5 gr., on obtient ce nouveau produit. On extrait plusieurs fois au benzène chaud, le dibromure tétrabromé cristallise par refroidissement et fond à 147°. Il est assez stable, cependant sa solution bouillante dans le benzène dégage toujours de l'acide bromhydrique, aussi n'est-il pas recommandable de répéter les cristallisations, ce qui n'améliorerait en aucune façon la pureté du corps cherché.

0,1233 gr. subst. ont donné 0,2195 gr. AgBr
 Calculé pour $C_{10}H_4O_2Br_6$ Br 75,45%
 Trouvé „ 75,76%

7° *Acide 1,4-bis(bibromométhyl)-benzène-2,5-dicarbonique.*

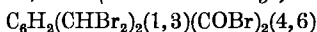
Cet acide se prépare par l'action à 85—90° de l'acide formique anhydre sur le dibromure correspondant. Il est peu soluble dans l'eau, l'acide acétique et le benzène, par contre très soluble dans l'alcool. Il se décompose à 259—260°. Il se dissout à froid dans le carbonate de soude, par addition d'acide chlorhydrique à cette solution il se précipite un produit différent de l'acide employé.

0,1285 gr. subst. ont donné 0,1100 gr. CO_2 et 0,0168 gr. H_2O
 Calculé pour $C_{10}H_6O_4Br_4$ C 23,55 H 1,19%
 Trouvé „ 23,36 „ 1,46%

L'éther diéthylique de cet acide se prépare en traitant le dibromure par l'alcool absolu. Il cristallise dans l'alcool en prismes incolores fondant à 142—142,5.

0,1578 gr. subst. ont donné 0,1714 gr. CO_2 et 0,0390 gr. H_2O
 0,1188 gr. subst. ont donné 0,1588 gr. AgBr
 Calculé pour $C_{14}H_{14}O_4Br_4$ C 29,64 H 2,49 Br 56,38%
 Trouvé „ 29,63 „ 2,76 „ 56,80%

8° *Dibromure de l'acide 1,3-bis(bibromométhyl)-benzène-4,6-dicarbonique.*



On bromo comme d'habitude 7 gr. du dichlorure de l'acide cumidinique (P. de f. 82°) à 160° jusqu'à ce que le poids n'augmente plus. On reprend la masse par le benzène chaud et laisse reposer. Les cristaux séchés à 90° fondent à 104°.

0,1961 gr. subst. ont donné 0,3488 gr. AgBr
 Calculé pour $C_{10}H_4O_4Br_6$ Br 75,45%
 Trouvé „ 75,69%

9° *Acide 1,3-bis(bibromométhyl)-benzène-4,6-dicarbonique.*

Cet acide se prépare par l'action de l'acide formique anhydre sur son bromure. Il est très soluble dans l'alcool et l'éther et très peu soluble dans l'eau. Il fond en se décomposant à 224—225°.

Le produit, préparé à partir d'un bromure pur, n'a pas été purifié pour l'analyse.

0,1004 gr. subst. ont donné 0,0862 gr. CO_2 et 0,0118 gr. H_2O
 0,1049 gr. subst. ont donné 0,1554 gr. AgBr
 Calculé pour $C_{10}H_6O_4Br_4$ C 23,55 H 1,19 Br 62,7%
 Trouvé „ 23,47 „ 1,35 „ 63,0%

L'éther diéthylique de cet acide se prépare par l'action de l'alcool absolu sur le dibromure. Il est très soluble dans les solvants organiques et peut être cristallisé dans l'alcool. Il fond à 93°.

| | | | |
|---|----------------------------|--------|-----------------------------|
| 0,1404 gr. subst. ont donné | 0,1540 gr. CO ₂ | et | 0,0337 gr. H ₂ O |
| 0,1266 gr. subst. ont donné | 0,1666 gr. AgBr | | |
| Calculé pour C ₁₄ H ₁₄ O ₄ Br ₄ | C 29,64 | H 2,49 | Br 56,38% |
| Trouvé | „ 29,93 | „ 2,69 | „ 56,11% |

10° *Dilactone de l'acide 1,4-bis(oxyméthyl)-benzène-2,5-dicarbonique, p-pyromellithide (XI).*

On suspend 1 gr. de 2,5-dicyano-1,4-bis(bromométhyl)-benzène (1) dans 30 cm³ d'acide acétique à 75%. On sature cet acide par le gaz chlorhydrique à froid, scelle le tube et chauffe 8—10 heures à 180°. On évapore à siccité, reprend par l'eau, sèche le résidu et cristallise dans du nitrobenzène.

| | | | |
|--|----------------------------|---------|-----------------------------|
| 0,1285 gr. subst. ont donné | 0,2980 gr. CO ₂ | et | 0,0373 gr. H ₂ O |
| Calculé pour C ₁₀ H ₆ O ₄ | C 63,15 | H 3,18% | |
| Trouvé | „ 63,12 | „ 3,24% | |

2ème méthode: On prend la masse que l'on a obtenue par bromuration du dinitrile de l'acide β-cumidinique (N° 1) et on la chauffe avec 15—20 fois son poids d'acide sulfurique de 70% à l'ébullition, jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus d'acide bromhydrique. On filtre à chaud sur une plaque de silicate. Le nitrile tétrabromé reste insoluble. La solution d'acide à 70% est diluée et l'on filtre le liquide de la masse blanchâtre qui s'est déposée. On chauffe ce produit avec du carbonate de soude et l'on filtre. La pyromellithide est restée insoluble. On la dissout dans la soude caustique bouillante, filtre de quelques impuretés et précipite à chaud de la solution alcaline par un acide minéral. On essore, on lave et on sèche. Le produit contient toujours des impuretés. Pour s'en débarrasser, on dissout à chaud dans l'acide sulfurique de 70%, ajoute à chaud quelques gouttes d'eau et laisse cristalliser. Le produit est alors pur et le rendement satisfaisant.

La p-pyromellithide peut aussi être préparée en partant de l'acide ou de l'éther bibromé (N° 5).

Propriétés: La p-pyromellithide se dissout difficilement dans l'acide acétique bouillant, mieux dans le nitrobenzène. Insoluble dans le carbonate de soude, elle se dissout dans les alcalis caustiques à chaud. Elle se décompose sans fondre à 338—339°. Par oxydation au permanganate alcalin elle se transforme en acide pyromellithique.

11° *Dilactone de l'acide 1,3-bis(oxyméthyl)-benzène-4,6-dicarbonique, m-pyromellithide (XII).*

Les préparations sont les mêmes que pour la p-pyromellithide, de préférence en traitant le dinitrile dibromé correspondant, ou plutôt la masse totale de la bromuration par l'acide sulfurique à 70%. Après cristallisation dans l'acide sulfurique à 70%, le produit est complètement pur.

La m-pyromellithide forme des prismes incolores assez solubles dans l'acide acétique glacial bouillant. Elle fond avec décomposition à 277,5—278,5°.

0,1604 gr. subst. ont donné 0,3714 gr. CO₂ et 0,0464 gr. H₂O
 Calculé pour C₁₀H₆O₄ C 63,15 H 3,18%
 Trouvé „ 63,17 „ 3,24%

12° *Dianhydride de l'acide 1,4-bis(aminométhyl)-benzène-2,5-dicarbonique.*
 (*p-pyromellith-diimidine*) (XIII).

On dissout 1 gr. de l'éther diéthylique de l'acide 1,4-bis(bromo-méthyl)-benzène-2,5-dicarbonique dans de l'alcool absolu bouillant et l'on fait passer un courant de gaz ammoniac sec. Le produit de réaction se dépose. Après une heure environ, on filtre à chaud, lave à l'alcool bouillant et cuit avec une solution de soude caustique. La diimidine obtenue est insoluble dans tous les solvants usuels, même dans la quino-léine. C'est une poudre blanche ne fondant pas encore à 350°.

0,1300 gr. subst. ont donné 13 cm³ N₂ (12°, 704 mm.)
 Calculé pour C₁₆H₈O₂N₂ N 14,89%
 Trouvé „ 14,40%

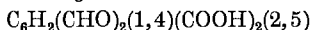
La m-diimidine isomère (XIV) se prépare de la même façon, elle présente les mêmes propriétés et se décompose à 340—350°.

13° *Dianile de l'acide pyromellithique.*

Ce produit se prépare en chauffant jusqu'à l'ébullition dans un grand excès d'aniline 1 gr. de l'éther bibromé employé dans l'exemple précédent. On refroidit, on filtre et lave à l'acide chlorhydrique dilué. Cristallisé dans le nitrobenzène, il forme des paillettes incolores ne fondant pas encore à 360°.

0,1382 gr. subst. ont donné 10,8 cm³ N₂ (15°, 702 mm)
 Calculé pour C₂₂H₁₆O₂N₂ N 8,23%
 Trouvé „ 8,55%

14° *Acide 1,4-dialdéhydo-benzène-2,5-dicarbonique* (XV).



On chauffe à l'ébullition une suspension de 2,7 gr. du dibromure de l'acide 1,4-bis(bibromométhyl)-benzène-2,5-dicarbonique (N° 6) et de 5 gr. de carbonate de calcium dans 100 cm³ d'eau. Après 2—3 heures on laisse refroidir, on acidule et on laisse reposer. Le produit de réaction se dépose peu à peu. On essore et on cristallise dans l'acide acétique glacial. L'acide fond à 257,5—258,5° avec décomposition. Il présente les propriétés des aldéhydes.

0,1475 gr. subst. ont donné 0,2938 gr. CO₂ et 0,0373 gr. H₂O
 Calculé pour C₁₀H₆O₆ C 54,05 H 2,72%
 Trouvé „ 54,30 „ 2,83%

Dioxime: On chauffe une solution de l'aldéhyde dans l'acide acétique glacial avec une solution aqueuse de chlorhydrate d'hydroxylamine additionnée d'un peu d'acétate de

soude. Il se forme un précipité d'aiguilles incolores que l'on essore. Le produit se décompose sans fondre à 153° et est soluble dans le carbonate de soude à froid.

0,0722 gr. subst. ont donné 6,75 cm³ N₂ (22°, 713,8 mm)

Calculé pour C₁₀H₈O₈N₂ N 10,0%
 Trouvé „ 10,06%

Si l'on effectue cette réaction dans l'alcool au lieu d'acide acétique on obtient le même produit et non pas un anhydride, comme dans le cas de l'acide phtalaldéhydique.

Pyromellith-bis(phénylazone): Si l'on mélange une solution de l'aldéhyde dans de l'acide acétique avec une solution de phénylhydrazine dans le même acide, la solution se colore en jaune. Si l'on chauffe légèrement, il se précipite une masse jaunâtre, qui, cristallisée dans du nitrobenzène, donne des paillettes légèrement jaunes fondant à 352°.

0,2356 gr. subst. ont donné 33 cm³ N₂ (19°, 695,2 mm)

Calculé pour C₂₂H₁₄O₂N₄ N 15,3%
 Trouvé „ 15,1%

15° Acide 1,3-dialdéhydo-benzène-4,6-dicarbonique (XVI).

Cet acide se prépare comme son isomère (N° 14) en partant du dibromure de l'acide bibromé correspondant (N° 8). Il fond à 246–247° avec décomposition et présente des propriétés analogues à celles de son isomère.

0,1423 gr. subst. ont donné 0,2822 gr. CO₂ et 0,0382 gr. H₂O

Calculé pour C₁₀H₈O₆ C 54,05 H 2,72%
 Trouvé „ 54,1 „ 3,00%

Laboratoire de chimie II de l'Université de Fribourg (Suisse).

Les dibenzoyl-xylènes et les dinaphtanthracène-diquinones III¹⁾

par Henri de Diesbach et Karl Strebel.

(6. VIII. 25.)

Dans de précédentes publications, l'un de nous a indiqué une nouvelle préparation des dinaphtanthracène-diquinones symétriques et linéaires. Cette méthode consistait à condenser les chlorures des acides α - ou β -cumidiniques avec le benzène ou ses dérivés. Les dibenzoyl-xylènes ainsi obtenus pouvaient, par oxydation des deux groupements méthyles, être facilement transformés en acides dicarboniques, qui, par déshydratation interne au moyen d'acide sulfurique concentré, fournissaient des dinaphtanthracène-diquinones. Malheureusement, l'oxydant employé, l'acide nitrique dilué à haute température, rendait cette méthode impropre pour tout dibenzoyl-xylène contenant d'autres groupes oxydables, soit d'autres groupements méthyles, soit des groupements hydroxyles. De plus, l'opération devant se faire en tube scellé, ne permet de procéder que par fort petites quantités.

¹⁾ Helv. **6**, 539 (1923) et **7**, 614 (1924).

Nous avons cherché à remplacer cette oxydation par l'acide nitrique par une autre méthode ne présentant pas les mêmes inconvénients. Pour arriver à ce but, il était bon de rechercher si des réactions analogues avaient été effectuées pour les o-méthyl-benzophénones. *Elbs* et *Larsen*¹⁾ ont constaté que certaines benzophénones, possédant un groupement méthyle en position ortho par rapport au groupe cétonique, peuvent, lorsqu'on les chauffe à l'ébullition, se transformer en dérivés de l'antracène, constatation déjà faite par *Behr* et *van Dorp*²⁾ pour l'o-tolyl-phénylcétone.

Ces mêmes auteurs constataient aussi que l'on obtient de l'antracène si l'on fait passer les vapeurs de la cétone sur du zinc, et de l'antraquinone si on les fait passer sur de l'oxyde de plomb³⁾. Ces procédés, appliqués aux dibenzoyl-xylènes, ne donnèrent aucun résultat positif.

D'autre part *Thörner* et *Zincke*⁴⁾ ont obtenu, en faisant agir un courant de chlore sur l'o-tolyl-phényl-cétone à 110—120°, le bichlorure de l'antraquinone dont les deux atomes de chlore peuvent, par simple cuisson dans l'acide acétique, être remplacés par un atome d'oxygène et fournissent ainsi de l'antraquinone. Nous pouvions donc espérer qu'en faisant agir un halogène sur les dibenzoyl-xylènes, nous pourrions obtenir, soit directement des dinaphtanthracène-diquinones, soit des produits, qui par suite d'une transformation partielle des groupements méthyles pourraient, par des agents condensants, se transformer facilement en dinaphtanthracène-diquinones. Afin d'obtenir quelque clarté dans l'étude des corps qui se produiraient, nous avons, parallèlement à ces essais, étudié l'action du brome (car c'est de cet halogène que nous nous sommes exclusivement servis) sur l'o-tolyl-phényl-cétone et quelques-uns de ses dérivés. Si l'on traite les o-tolyl-phényl-cétones ou les dibenzoyl-xylènes par le brome à haute température, on constate qu'il se forme en petite quantité des produits anthraquinoniques, mais ils sont si impurs, que cette méthode est inapplicable.

Si l'on effectue la bromuration en solution de nitrobenzène à 200° environ, on constate que seuls les produits non substitués donnent des résultats relativement satisfaisants. L'o-tolyl-phényl-cétone donne environ 20% d'antraquinone (nous n'avons pu constater la présence d'un bibromure d'antraquinone), et les dibenzoyl-xylènes donnent 50% de dinaphtanthracène-diquinone. Comme produits secondaires on obtient des acides qui se sont formés soit par saponification des groupes méthyliques qui ont été tribromés, soit par l'action oxydante du brome et du nitrobenzène sur les groupements méthyles eux-mêmes⁵⁾.

¹⁾ B. 17, 2848 (1884); J. pr. [2] 33, 185 et 35, 474 (1887).

²⁾ B. 7, 17 (1874).

³⁾ B. 6, 753 (1873).

⁴⁾ B. 12, 1479 (1877).

⁵⁾ Voir D. R. P. 250 742; C. 1912, II, 1243.

Lorsque les noyaux benzéniques sont chargés de groupements, les résultats de l'action du brome en solution de nitrobenzène sont plus compliqués. Ces substituants empêchent en général la fermeture du noyau anthraquinonique dans les dérivés de l'o-tolyl-phényl-cétone, et ne permettent dans les dibenzoyl-xylènes substitués que la formation d'un seul noyau quinonique. Les produits obtenus doivent encore être traités par l'acide sulfurique concentré, pour se transformer en dinapht-anthracène-diquinones. Dans certains cas aussi ces substituants favorisent l'entrée d'atomes de brome dans les noyaux et l'on obtient alors des dérivés bromés.

En troisième lieu, nous avons effectué la bromuration des cétones dans l'acide acétique bouillant. Dans ce cas la température n'est plus assez haute pour permettre une fermeture du noyau sauf pour les produits les plus simples, soit l'o-tolyl-phényl-cétone, qui donne dans ces conditions de l'antraquinone, et le dibenzoyl-xylène, qui donne de l'acide benzoyl-anthraquinone-carbonique. Pour tous les autres produits l'action du brome se réduit à une transformation des groupements méthyles en groupements carboxyliques. Par contre, en solution acétique, l'entrée d'atomes de brome dans les noyaux benzéniques est beaucoup favorisée et l'on obtient en général des produits bromés.

Les produits suivants ont fait l'objet de ces études:

a) Cétones:

- 1° l'o-tolyl-phényl-cétone¹⁾;
- 2° la 2,4'-diméthyl-benzophénone;
- 3° la 2-méthyl-4'-méthoxy-benzophénone;
- 4° la 2-méthyl-3',4'-diméthoxy-benzophénone.

Ces trois cétones non encore décrites ont été préparées par la condensation du chlorure de l'acide o-toluylique avec les dérivés correspondants du benzène.

b) Dicétones:

- 5° 2,5-dibenzoyl-1,4-diméthyl-benzène²⁾;
- 6° 2,5-(2',5',2'',5''-tétrachloro-dibenzoyl)-1,4-diméthyl-benzène³⁾;
- 7° 4,6-(2',5',2'',5''-tétrachloro-dibenzoyl)-1,3-diméthyl-benzène⁴⁾;
- 8° 2,5-(4',4''-diméthyl-dibenzoyl)-1,4-diméthyl-benzène⁵⁾;
- 9° 2,5-(4',4''-diméthoxy-dibenzoyl)-1,4-diméthyl-benzène⁵⁾;
- 10° 2,5-(3',3'',4',4''-tétraméthoxy-dibenzoyl)-1,4-diméthyl-benzène.
- 11° 4,6-(4',4''-diméthyl-dibenzoyl)-1,3-diméthyl-benzène;
- 12° 4,6-(4',4''-diméthoxy-dibenzoyl)-1,3-diméthyl-benzène;
- 13° 4,6-(3',3'',4',4''-diméthoxy-dibenzoyl)-1,3-diméthyl-benzène.

¹⁾ Goldschmidt et Stöcker, B. **24**, 2805 (1891).

²⁾ Helv. **6**, 544 (1923).

⁴⁾ Ibid. 543.

³⁾ Ibid. 545.

⁵⁾ Ibid. 546.

Ces dicétones ont été préparées par condensation des chlorures des acides α - ou β -cumidiniques avec les dérivés correspondants du benzène.

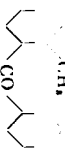
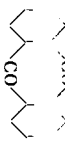
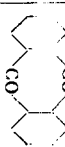
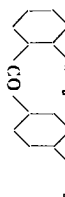
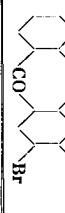
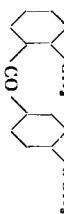
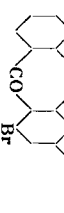
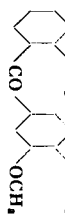
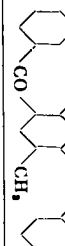
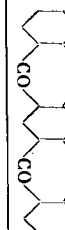
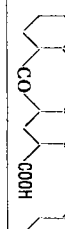


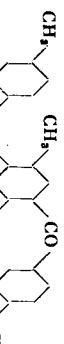
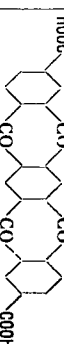

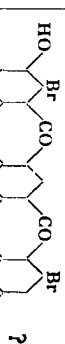
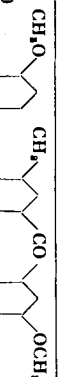
Dans le tableau qui résume nos différents essais, les formules des produits intermédiaires ne sont en général pas données. Dans la bromuration en solution acétique, ce sont des acides se dissolvant dans le carbonate de soude, mais il semble dans certains cas qu'un seul groupe méthylique a été transformé en groupe carboxylique, tandis que l'autre contient encore de l'halogène, qui se dégage sous forme d'acide bromhydrique, lorsque l'on traite ces produits par l'acide sulfurique concentré chaud.

En ce qui concerne la position des atomes de brome, qui ont été introduits dans les noyaux benzéniques, cette position a été vérifiée par les réactions des produits obtenus, qui sont des dérivés de l'antraquinone. L'acide 3-bromo-antraquinone-2-carbonique n'échange pas son atome de brome contre les arylamines, ce qui indique la position de cet atome. La 1,4-dibromo-2-oxyantraquinone se montre identique dans son point de fusion et ses propriétés avec le produit que l'on obtient d'après le D. R. P. 265 647¹⁾ en faisant agir une solution aqueuse de brome sur l'oxyantraquinone, et que l'on admet être un dérivé de cette constitution. Quant aux dérivés dinaphtanthracène-diquinoniques, leur constitution n'a pas été vérifiée en ce qui concerne la position des atomes de brome. Nous avons admis ces positions par analogie. D'après le tableau (p. 560), on peut de même constater qu'aucune formule n'a pu être attribuée aux produits préparés par bromuration et déshydratation des cétones contenant deux groupements hydroxyliques vicinaux (4 et 10). Dans ces deux cas on obtient des corps donnant une cuve d'hydrosulfite, cristallisant dans l'eau en aiguilles rougeâtres, et contenant des quantités variables de brome, en général supérieures à deux atomes de brome par molécule. Une séparation de ces différents produits, qui peuvent être des isomères, car la fermeture du noyau peut se faire en deux sens différents, et, de plus, des mélanges de dérivés plus ou moins bromés, n'a pas été effectuée.

En résumé notre étude a donné les résultats suivants :

La méthode consistant à transformer les cétones ou dicétones du type de l'o-méthyl-benzophénone en dérivés antraquinoniques, soit par l'action directe du brome, soit par l'action du brome et traitement postérieur par des agents déshydratants, n'est applicable que dans quelques cas particuliers et simples. Elle est accompagnée de bromuration dans le noyau dans la plupart des cas, ce qui rend son emploi restreint et peu sûr dans les synthèses effectuées par ce moyen.

¹⁾ C. 1913, II, 1531.

| Produit de départ | Bromuration dans le nitrobenzène | Bromuration dans l'acétique | |
|--|--|---|---|
| | | par bromuration | par déshydratation subéquente |
| 1  |  |  | — |
| 2  | — | Produits bromés solubles dans le carbonate de soude |  |
| 3  | Traces de condensation | Produits bromés solubles dans le carbonate de soude |  ? |
| 4  | — | Produits bromés solubles dans le carbonate de soude | Dérivés anthraquinoniques bromés solubles dans l'eau chaude |
| 5  |  |  [Br] | et produits bromés |
| 6)  | Produits donnant par déshydratation:  | — | — |
| 8  | Dérivés bromés d'acides benzoyle-anthraquinone-carboniques | Produits bromés solubles dans le carbonate de soude |  |
| 9  | Traces de condensation | Produits bromés solubles dans le carbonate de soude |  ? |
| 10  | — | Produits bromés solubles dans le carbonate de soude | Dérivés dianthraquinoniques bromés solubles dans l'eau chaude |

1° o-MÉTHYL-BENZOPHÉNONE.

Cette cétone a été préparée¹⁾ en condensant le chlorure de l'acide o-toluylique avec le benzène en présence de chlorure d'aluminium. C'est une huile jaunâtre bouillant à 295—296°.

Bromuration dans l'acide acétique.

On dissout 3,2 gr. de cétone dans 20 cm³ d'acide acétique glacial et l'on fait bouillir dans un petit ballon muni d'un réfrigérant ascendant rodé au ballon. On ajoute alors par un entonnoir à long tube, qui traverse le réfrigérant dans toute sa longueur, quelques centimètres cube de brome. La réaction commence aussitôt, il se forme aussi de grandes quantités d'acide bromo-acétique ce qui permet d'élever peu à peu la température du bain d'huile à 170—180°. On ajoute de temps en temps un peu de brome. Après 8 heures la réaction est terminée. On évacue les vapeurs de brome à la pompe, on dilue avec beaucoup d'eau et l'on filtre. Le résidu est repris par le carbonate de soude chaud qui en dissout une partie. La partie insoluble (1,5 gr.) contient encore de l'halogène. Après de nombreuses cristallisations dans l'acide acétique et sublimation on obtient en petite quantité un produit fondant à 273° et présentant les propriétés connues de l'antraquinone. La partie soluble dans l'alcali et reprecipitée par l'acide donne, chauffée à 160—170° avec de l'acide sulfurique concentré, 1,2 gr. d'antraquinone mélangée à des anthraquinones bromées qui sont séparées par cristallisation et sublimation.

Bromuration dans le nitrobenzène.

1 gr. de cétone dissous dans 5 gr. de nitrobenzène est traité par le brome à 170—180° comme dans l'exemple précédent. Après 6 heures le dégagement d'acide bromhydrique n'est plus que très faible. On évacue le brome en excès à la pompe et on distille le nitrobenzène à la vapeur d'eau. On extrait le résidu brunâtre à l'acide acétique chaud. Il se dépose par refroidissement des aiguilles d'antraquinone fondant à 273° et exemptes d'halogène. Le rendement n'est que de 20% de la théorie.

2° 2,4'-DIMÉTHYL-BENZOPHÉNONE

On mélange dans un ballon muni d'un réfrigérant ascendant 4,5 gr. du chlorure de l'acide o-toluylique et 20 gr. de toluène. On ajoute à froid dans l'espace d'un quart d'heure 8 gr. de chlorure d'aluminium pulvérisé. La réaction commence immédiatement. On chauffe encore 6—7 heures au bain-marie, et on dilue avec de la glace et de l'acide chlorhydrique. On distille le toluène en excès à la vapeur d'eau et on reprend l'huile qui est restée dans le ballon par l'éther. On agite la solution étherée avec de l'eau et une solution de soude caustique, on la sèche sur du chlorure de calcium. Après distillation de l'éther, on rectifie la cétone à la pression ordinaire. C'est une huile jaunâtre bouillant de 300—303°.

| | | | | |
|--|-----------|----------------------------|----|-----------------------------|
| 0,1760 gr. subst. | ont donné | 0,5520 gr. CO ₂ | et | 0,1076 gr. H ₂ O |
| Calculé pour C ₁₅ H ₁₄ O | C | 85,66 | H | 6,71% |
| Trouvé | | „ 85,56 | „ | 6,81% |

¹⁾ loc. cit.

Bromuration dans l'acide acétique.

On brome 2 gr. de la cétone à 170—180° comme il a été indiqué précédemment. On dilue avec de l'eau froide, décante de la masse pâteuse qui s'est déposée et dissout celle-ci dans le carbonate de soude. On chauffe cette solution avec un peu de permanganate de potassium pour terminer éventuellement l'oxydation des groupes méthyliques, et l'on acidule la solution filtrée. Il se dépose une masse pâteuse que l'on sèche à 100°. Par refroidissement elle devient solide. On jette ce produit dans 10 fois son poids d'acide sulfurique concentré préalablement chauffé à 160—180°, maintient quelques minutes à cette température et coule dans l'eau. On filtre et on reprend le résidu dans peu de potasse caustique bouillante. Par refroidissement de cette solution il se dépose un sel de potassium peu soluble que l'on essore et redissout dans beaucoup d'eau. En acidulant cette solution on obtient un produit jaunâtre que l'on extrait d'abord avec un peu d'acide acétique. On cristallise le résidu dans le nitrobenzène. Il se décompose au dessus de 310°. C'est de l'*acide 3-bromo-anthraquinone-2-carbonique*.

Cet acide donne avec l'hydrosulfite une cuve rouge, il est presque insoluble dans l'alcool et fort peu dans l'acide acétique. Son atome de brome n'est pas échangé en cuisant le produit avec de l'aniline en présence de sels de cuivre.

0,1620 gr. subst. ont donné 0,3218 gr. CO₂ et 0,0337 gr. H₂O

0,1630 gr. subst. ont donné 0,0932 gr. AgBr

Calculé pour C₁₅H₇O₄Br C 54,38 H 2,13 Br 24,15%

Trouvé „ 54,19 „ 2,32 „ 24,34%

3° 2-MÉTHYL-4'-MÉTHOXY-BENZOPHÉNONE.

On mélange 4,5 gr. du chlorure de l'acide o-toluylique, 12 gr. d'anisol et 6 gr. de chlorure d'aluminium pulvérisé. On chauffe au bain d'huile lentement à 140° et maintient 6 heures à cette température. On isole la cétone comme précédemment. C'est une huile qui bout entre 325—330° à pression ordinaire.

0,1728 gr. subst. ont donné 0,5025 gr. CO₂ et 0,0975 gr. H₂O

Calculé pour C₁₅H₁₄O₂ C 79,60 H 6,24%

Trouvé „ 79,34 „ 6,31%

Bromuration dans l'acide acétique.

On traite 1 gr. de cétone par le brome en solution acétique pendant 8—9 heures à 140—160°, comme il a été indiqué précédemment. Le produit qui se précipite par addition d'eau est repris par le carbonate de soude et reprécipité de cette solution par un acide minéral. La masse brunâtre pulvérulente est chauffée quelques minutes à 180° dans de l'acide sulfurique concentré. On coule dans l'eau, filtre, dissout dans le carbonate de soude froid et reprécipite par un acide. Par cristallisation dans l'acide acétique avec addition de noir animal, on obtient des aiguilles jaune-clair fondant à 218°. Leurs propriétés sont les mêmes que celles de

la dibromo-oxyanthraquinone préparée pour comparaison par bromuration de l'oxyanthraquinone en solution aqueuse. Il y a donc lieu d'admettre comme constitution la 1,4-dibromo-2-oxyanthraquinone.

| | |
|--|-----------|
| 0,1653 gr. subst. ont donné 0,1630 gr. AgBr | |
| Calculé pour C ₁₄ H ₆ O ₃ Br ₂ | Br 41,85% |
| Trouvé | „ 41,96% |

4° 2-MÉTHYL-3',4'-DIMÉTHOXY-BENZOPHÉNONE.

On condense 4,5 gr. du chlorure de l'acide o-toluylique avec 12 gr. de vératrol en présence de 8 gr. de chlorure d'aluminium. La température est portée lentement à 140° et maintenue 6 heures à cette température. On décompose par la glace et l'acide chlorhydrique, distille le vératrol en excès à la vapeur d'eau et reprend le résidu par l'éther, que l'on agite avec du carbonate de soude. Par évaporation partielle de l'éther, on obtient de petits cristaux incolores que l'on dissout à chaud dans l'acide acétique. On additionne à chaud d'assez d'eau pour obtenir un acide acétique de 60% et on laisse refroidir. La cétone cristallise en prismes fondant à 75°. Elle est soluble dans presque tous les dissolvants usuels sauf l'eau.

| | |
|---|-----------------|
| 0,1936 gr. subst. ont donné 0,5309 gr. CO ₂ et 0,1096 gr. H ₂ O | |
| Calculé pour C ₁₆ H ₁₆ O ₃ | C 74,96 H 6,29% |
| Trouvé | „ 74,81 „ 6,33% |

Bromuration dans l'acide acétique.

En bromant comme d'habitude dans ce dissolvant à 170—180° on obtient une masse brunâtre soluble dans les alcalis. Chauffée vers 200° dans de l'acide sulfurique concentré, cette substance dégage une grande quantité d'acide bromhydrique. Il cristallise par refroidissement un produit rougeâtre qui peut être recristallisé dans l'eau, mais dont l'analyse ne donne aucun résultat positif. Il y a de 2 à 3 atomes de brome dans la molécule.

5° 2,5-DIBENZOYL-1,4-DIMÉTHYL-BENZENE.

Cette dicétone se prépare par condensation du chlorure de l'acide β-cumidinique avec le benzène. Elle fond à 160—161⁰¹).

Bromuration dans le nitrobenzène.

On dissout 0,4 gr. de cette dicétone dans 5 gr. de nitrobenzène et l'on traite par le brome à 170—180° pendant 8 heures environ. On distille à la vapeur d'eau et reprend le résidu par de la potasse chaude. Une petite partie seulement entre en solution, tandis que le produit principal est insoluble, exempt d'halogène, et présente toutes les propriétés de la dinaphtanthracène-diquinone. Le rendement est de 50% de la théorie.

1) loc. cit.

Bromuration dans l'acide acétique.

On brome 0,5 gr. de la dicétone dans 10 cm³ d'acide acétique comme d'habitude. En diluant avec de l'eau on obtient un précipité soluble dans le carbonate de soude et donnant une cuve d'hydrosulfite violette. Si l'on chauffe ce produit à 180—190° dans l'acide sulfurique concentré, il se précipite par refroidissement 0,35 gr. de dinaphtanthracène-diquinone mélangée d'un peu de diquinone bromée.

6° 2,5-(2',5',2'',5''-TÉTRACHLORO-DIBENZOYL)-1,4-DIMÉTHYL-BENZÈNE.

Cette dicétone a été préparée par condensation du chlorure de l'acide β -cumidinique avec le p-dichlorobenzène¹⁾.

Bromuration dans le nitrobenzène.

On brome comme d'habitude à 170—180°. Le produit de réaction est en partie soluble dans le carbonate de soude, en partie insoluble. Tous deux donnent une cuve rouge-violacé qui indique un dérivé de l'anthraquinone. Tous deux donnent également avec l'acide sulfurique concentré à chaud de la tétrachloro-dinaphtanthracène-diquinone²⁾.

8° 2,5-(4',4''-DIMÉTHYL-DIBENZOYL)-1,4-DIMÉTHYL-BENZÈNE.

Cette cétone a été préparée par condensation du chlorure de l'acide β -cumidinique avec le toluène³⁾.

Bromuration dans le nitrobenzène.

Cette opération ne donne pas de bons résultats; il se forme des dérivés d'un acide benzoyl-anthraquinone-carbonique partiellement bromés.

Bromuration dans l'acide acétique.

On brome à 170—180° pendant 12—14 heures. Le précipité obtenu en diluant avec de l'eau, est dissous dans du carbonate de soude, oxydé au permanganate de potassium, et reprécipité par un acide minéral. Il ne donne pas de cuve d'hydrosulfite. Chauffé avec de l'acide sulfurique concentré à 180—190°, il donne un acide qui cristallise dans l'acide sulfurique en aiguilles jaunes. Sa cuve d'hydrosulfite est bleue. C'est donc un dérivé de la dinaphtanthracène-diquinone, mais il n'est pas pur et contient des produits bromés.

Par comparaison nous avons préparé d'autre manière l'acide pur que l'on devrait obtenir.

Acide 2,5-(dibenzoyl-4',4''-dicarboxy)-1,4-phthalique.

On chauffe 1 gr. de la dicétone 8 avec 10 cm³ d'acide nitrique (D 1,15) en tube scellé pendant 8 heures à 200°. On dissout le produit obtenu dans le carbonate de soude, oxyde bouillant au permanganate de potassium

¹⁾ loc. cit.

²⁾ Helv. 6, 548 (1923).

³⁾ loc. cit.

et acidule la solution filtrée. On lave à fond et on sèche. Le produit se décompose sans fondre au-dessus de 340° et est insoluble dans les solvants usuels.

0,1900 gr. subst. ont donné 0,4375 gr. CO₂ et 0,0545 gr. H₂O
 Calculé pour C₂₄H₁₄O₁₀ C 62,32 H 3,05%
 Trouvé „ 62,62 „ 3,19%

Sel de baryum. On dissout l'acide dans de l'eau de baryte, précipite la baryte en excès par un courant d'anhydride carbonique à chaud, filtre et précipite le sel de la solution par un peu d'alcool.

0,1698 gr. subst. ont donné 0,1085 gr. BaSO₄
 Calculé pour C₂₄H₁₀O₁₀Ba₂ Ba 37,49%
 Trouvé „ 37,60%

Acide dinaphtanthracène-5, 7, 12, 14-diquinone-3, 10-dicarbonique.

On jette 2 gr. de l'acide précédent dans 20 gr. d'acide sulfurique concentré chauffé à 200° et maintient 5 min. à cette température. On coule sur de la glace, filtre et reprend par de l'ammoniaque en excès. On filtre du sel d'ammonium peu soluble les impuretés qui se sont dissoutes, dissout le sel dans beaucoup d'eau, filtre et précipite par un acide minéral. L'acide n'est pas fondu à 340°. Il donne des sels de potassium et de sodium fort peu solubles et une cuve d'hydrosulfite bleu-violacé, qui s'oxyde en bleu à l'air. Il n'est pas soluble dans les solvants usuels.

0,1952 gr. subst. ont donné 0,4840 gr. CO₂ et 0,0444 gr. H₂O
 Calculé pour C₂₄H₁₀O₈ C 67,59 H 2,39%
 Trouvé „ 67,64 „ 2,54%

Les propriétés de cet acide correspondent bien à celles du produit obtenu par bromuration dans l'acide acétique et condensation ultérieure.

9° 2,5-(4',4''-DIMÉTHOXY-DIBENZOYL)-1,4-DIMÉTHYLBENZÈNE.

Cette cétone se prépare en condensant 2 gr. du chlorure de l'acide β-cumidinique avec 8 gr. d'anisol au moyen de 6 gr. de chlorure d'aluminium vers 130°¹⁾.

Bromuration dans l'acide acétique.

On brome comme d'habitude à 170—180°. Après quelques heures, il se dépose un produit dont la quantité n'augmente pas après 12 heures. On filtre et on cristallise dans du nitrobenzène. C'est un acide 2,5-(4',4''-dioxo-dibenzoyl)-1,4-phtalique.

0,2432 gr. de subst. ont donné 0,2540 gr. AgBr
 Calculé pour C₂₂H₈O₈Br₄ Br 44,30%
 Trouvé „ 44,44%

On jette 2 gr. de ce produit dans 20 gr. d'acide sulfurique concentré à 200° et maintient 5 minutes à cette température. Déjà à chaud de petites aiguilles jaunâtres se précipitent. On laisse refroidir, on filtre, lave à l'acide sulfurique et à l'eau et l'on sèche.

¹⁾ loc. cit.

Le produit n'est pas encore fusible à 330° et est peu soluble dans le nitrobenzène. Il se dissout en rouge dans les alcalis caustiques et sa cuve d'hydrosulfite est verte.

C'est la 2,9-dioxy-dinaphtanthracène-5,7,12,14-diquinone.

0,2419 gr. subst. ont donné 0,3414 gr. CO₂ et 0,0216 gr. H₂O

0,1320 gr. subst. ont donné 0,1438 gr. AgBr

Calculé pour C₂₂H₆O₆Br₄ C 38,50 H 0,88 Br 46,62%

Trouvé „ 38,50 „ 0,99 „ 46,36%

10° 2,5-(3',3'',4',4''-TÉTRAMÉTHOXY-DIBENZOYL)-1,4-DIMÉTHYL-BENZÈNE.

Ce produit a été obtenu par condensation de 2 gr. du chlorure de l'acide β-cumidinique avec 8 gr. de vératrol, comme pour les autres condensations. On cristallise le produit dans du nitrobenzène. Il fond à 245°.

0,1865 gr. de subst. ont donné 0,4896 gr. CO₂ et 0,1024 gr. H₂O

Calculé pour C₂₆H₂₆O₆ C 71,83 H 6,03%

Trouvé „ 71,62 „ 6,14%

En bromant dans l'acide acétique et traitant le produit par l'acide sulfurique concentré, on obtient des dérivés de la dinaphtanthracène-diquinone contenant de l'halogène et des groupements hydroxyliques, qui n'ont pu être purifiés.

Pendant l'élaboration de ce travail nous avons également préparé les dicétones correspondantes par condensation du chlorure de l'acide α-cumidinique avec le toluène, l'aniisol et le vératrol.

11° 4,6-(4',4''-Diméthyl-dibenzoyl)-1,3-diméthyl-benzène.

Prismes incolores fondant à 118°.

0,1450 gr. subst. ont donné 0,4471 gr. CO₂ et 0,0846 gr. H₂O

Calculé pour C₂₄H₂₂O₂ C 84,21 H 6,43%

Trouvé „ 84,10 „ 6,52%

12° 4,6-(4',4''-Diméthoxy-dibenzoyl)-1,3-diméthyl-benzène.

Prismes incolores fondant à 95°.

0,1948 gr. subst. ont donné 0,5492 gr. CO₂ et 0,1048 gr. H₂O

Calculé pour C₂₄H₂₂O₄ C 76,98 H 5,90%

Trouvé „ 76,92 „ 6,02%

13° 4,6-(3',3'',4',4''-Tétraméthoxy-dibenzoyl)-1,3-diméthyl-benzène.

Prismes incolores fondant à 137°.

0,1731 gr. subst. ont donné 0,4552 gr. CO₂ et 0,0935 gr. H₂O

Calculé pour C₂₆H₂₆O₆ C 71,83 H 6,03%

Trouvé „ 71,74 „ 6,04%

Ces cétones donnent par bromuration des résultats analogues à ceux obtenus avec leurs isomères.

Laboratoire de chimie II de l'Université de Fribourg (Suisse).

Dérivés formaldéhydiques de la succinimide

par E. Cherbuliez et G. Sulzer.

(9. VIII. 25.)

Il a été reconnu que les acyl-asparagines sont transformées facilement par cyclisation intramoléculaire en acylamino-succinimides¹). Par réduction, ces dernières devraient pouvoir fournir les pyrrols correspondants, substances qu'il serait intéressant de connaître; ce seraient des dérivés des amino-pyrrols encore inconnus.

La méthode classique de transformation directe de la succinimide en pyrrol, c'est-à-dire la distillation sur la poudre de zinc²), donne malheureusement de très mauvais rendements. Comme cette opération paraît être plus facile à réaliser avec des succinimides alcoylées à l'azote³), nous avons cherché une méthode de préparation de corps de ce genre dans lesquels l'alcoyle, d'un côté, fût facile à éliminer et, de l'autre, n'entravât pas la réduction par la poudre de zinc.

Dans les dérivés formaldéhydiques de la succinimide, nous avons trouvé des substances remplissant la première de ces deux conditions: on peut obtenir ces corps aussi bien à partir de la succinimide qu'à partir d'une acylamino-succinimide³); l'action des alcalis dilués provoque chez les uns et les autres l'élimination du groupe fixé à l'azote. Mais lorsqu'on aborde leur transformation en pyrrols par distillation sur la poudre de zinc, on constate que les dérivés de la succinimide elle-même fournissent des bases pyrroliques avec des rendements si faibles que l'application de cette suite de réactions aux acylamino-succinimides ne paraît guère pouvoir conduire à des amino-pyrrols.

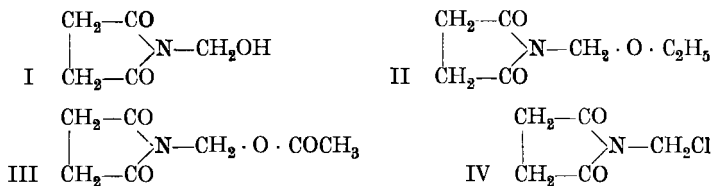
La succinimide, comme d'autres imides cycliques, se condense très facilement avec l'aldéhyde formique, en donnant naissance à la N-oxyméthyl-succinimide (I). Celle-ci est une substance qui régénère très facilement ses composants par simple dissociation. Pour obtenir des dérivés qui soient stables même à des températures élevées, il suffit d'alcoyler ou d'acétyler la fonction alcoolique du produit d'addition. L'éther éthylique (II) comme le dérivé acétylé (III) sont distillables à la pression ordinaire, à des températures voisines de 300°, sans aucune décomposition. Par l'action de l'alcali aqueux, ces substances sont hydrolysées, avec mise en liberté d'aldéhyde formique, en se convertissant successivement en succinimide, en acide succinaminique et finalement en acide succinique. Traité par la poudre de zinc à une température élevée, l'éther II est décomposé pour ainsi dire totalement; le produit

¹) *Cherbuliez, Chambers, Helv. 8, 395 (1925).*

²) *Bell, B. 13, 877 (1880).*

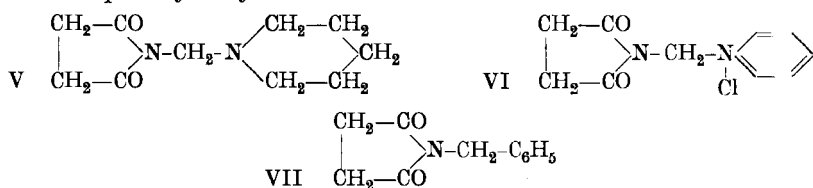
³) *Cherbuliez, Chambers, loc. cit. 400.*

acétylé III fournit dans les mêmes conditions une petite quantité de bases pyrroliques, parmi lesquelles se trouve probablement un acét-oxy-méthyl-pyrrol. Les rendements sont cependant très faibles et n'ont pas permis l'obtention d'un corps pur.



Tandis que nous avons préparé le dérivé acétylé par acétylation directe du produit d'addition I, nous avons passé, pour la préparation de l'éther éthylique, par le dérivé halogéné IV (N-chloro-méthyl-succinimide). Ce corps s'obtient aisément par l'action du pentachlorure de phosphore sur le produit d'addition I; l'éthylate de sodium transforme le dérivé chloré en éther éthylique II.

L'oxyméthyl- et la chlorométhyl-succinimide se prêtent à des transformations multiples, comme les dérivés analogues déjà connus¹⁾. Avec des bases organiques, elles fournissent des méthylène-diamines substituées. La pipéridine, par exemple, donne avec le corps I le dérivé V; la pyridine se fixe au dérivé halogéné IV avec formation du sel quaternaire VI. Signalons encore la condensation du corps IV avec le benzène selon la méthode de *Friedel et Crafts*. Cette dernière réaction conduit à la N-benzylsuccinimide VII, comme on pouvait le prévoir. Comme la chlorométhyl-succinimide est très facile à préparer, on a là une méthode simple pour l'introduction du groupe aminométhyle dans le noyau aromatique, puisque le reste de l'acide succinique peut être éliminé facilement par hydrolyse.



N-Oxyméthyl-succinimide (I).

10 gr. de succinimide sont dissous dans 10 cm³ de formol bouillant. Pour provoquer l'addition, on ajoute à la solution chaude un peu de carbonate de potassium. Après refroidissement, la solution est concentrée dans le vide jusqu'à solidification du résidu. On reprend ce dernier avec 150 cm³ de benzène bouillant. Par refroidissement et concentration de la liqueur décantée de la partie insoluble qui se liquéfie à chaud, on

¹⁾ *Einhorn*, A. **343**, 207 (1905) et **361**, 113 (1908); *Cherbuliez, Feer*, Helv. **5**, 678 (1922).

obtient 13 gr. du nouveau corps à l'état pur. La substance se présente sous la forme de paillettes nacrées, fondant à 66° en un liquide incolore qui se décompose avec dégagement de gaz à partir d'environ 120°. Cette décomposition conduit à la régénération de la succinimide par départ d'aldéhyde formique. Conservée à l'air, l'oxyméthyl-succinimide perd du reste de l'aldéhyde formique déjà à la température ordinaire. Très soluble dans l'eau, le produit d'addition est peu soluble dans les dissolvants organiques.

0,1171 gr. subst. ont donné 0,1975 gr. CO₂ et 0,0623 gr. H₂O
 0,0934 gr. subst. ont donné 9,7 cm³ N₂ (20°, 730 mm, KOH 1 : 1)
 Calculé pour C₅H₇O₃N C 46,54 H 5,43 N 10,84%
 Trouvé „ 46,05 „ 5,94 „ 11,28%

Produit de condensation avec la pipéridine (V): 0,5 gr. du produit d'addition sont introduits dans 0,35 gr. de pipéridine. Le mélange s'échauffe, se liquéfie et cristallise finalement. Par évaporation d'une solution acétonique on obtient des cristaux fondant à 106—107°, après lavage à l'éther de pétrole.

0,1527 gr. subst. ont donné 19,55 cm³ N₂ (19°, 731 mm, KOH 1 : 1)
 Calculé pour C₁₀H₁₆O₂N₂ N 14,28%
 Trouvé „ 14,10%

N-Chlorométhyl-succinimide (IV).

Le produit d'addition, suspendu dans son poids de chloroforme sec, est additionné de la quantité théorique de pentachlorure de phosphore en petites portions. Le progrès de la réaction se manifeste par un dégagement de gaz chlorhydrique et par un échauffement qu'on modère en refroidissant le vase laboratoire sous le robinet. Par distillation dans le vide on obtient un produit incolore passant à 158—160° sous 12 mm et cristallisant spontanément. Les cristaux fondant à 58° sont déjà purs. Rendement 75%.

Le nouveau corps est facilement soluble dans les principaux dissolvants organiques ainsi que dans l'eau.

Lorsqu'on remplace dans ce traitement le pentachlorure de phosphore par le pentabromure, on obtient d'une manière absolument analogue la N-bromométhyl-succinimide qui se présente sous la forme de cristaux incolores fondant à 63—64°.

Analyse du dérivé chloré.

0,1501 gr. subst. ont donné 13,2 cm³ N₂ (20°, 736 mm, KOH 1 : 1)
 Calculé pour C₅H₆O₂NCl N 9,50%
 Trouvé „ 9,68%

Produit de condensation avec la pyridine (VI): la chlorométhyl-succinimide se dissout très facilement à froid dans la pyridine. La solution, limpide d'abord, se trouble après quelques minutes et laisse déposer le sel quaternaire résultant de l'addition de la pyridine. Pour la purification de ce corps, on le dissout dans peu d'alcool et on provoque sa cristallisation par addition ménagée de pyridine. On obtient ainsi des cristaux incolores qui ne présentent pas de point de fusion net; ils commencent à se décomposer à partir de 65° pour être complètement liquéfiés vers 105°. La substance est très soluble dans l'eau et l'alcool, peu soluble dans la pyridine et insoluble dans l'éther. La solution aqueuse est précipitée immédiatement par le nitrate d'argent.

0,1480 gr. subst. ont donné 15,9 cm³ N₂ (20°, 746 mm., KOH 1 : 1)
 Calculé pour C₁₀H₁₁O₂N₂Cl N 12,36%
 Trouvé „ 12,02%

N-Benzyl-succinimide (VII).

2 gr. de chlorométhyl-succinimide sont traités avec quelques cm³ de benzène en présence de sulfure de carbone et de chlorure d'aluminium anhydre. On chauffe au bain-marie jusqu'à cessation du dégagement de gaz chlorhydrique (25 heures). On ajoute ensuite de la glace, on chasse les dissolvants organiques au bain-marie et on cristallise le produit insoluble dans de l'eau bouillante. Après deux recristallisations, le corps se présente sous la forme d'aiguilles fondant à 101—103° (au lieu de 104—105°).

0,1676 gr. subst. ont donné 11,5 cm³ N₂ (19°, 740 mm, KOH 1 : 1)

| | |
|---|---------|
| Calculé pour C ₁₁ H ₁₁ O ₂ N | N 7,41% |
| Trouvé | „ 7,64% |

Par hydrolyse alcaline et extraction à l'éther on obtient une base bleuissant le tournesol et donnant un chlorhydrate fondant à 135° comme celui de la benzylamine.

N-Ethoxyméthyl-succinimide (II).

On chauffe la chlorométhyl-succinimide en solution alcoolique avec la quantité théorique d'éthylate de sodium jusqu'à disparition de la réaction alcaline. Le sel marin formé se dépose en majeure partie. Par addition d'éther, on en achève la précipitation. La liqueur filtrée est distillée dans le vide. La substance cherchée passe sous 14 mm à 151—152°. Par redistillation on obtient un produit pur qui cristallise au bout d'un certain temps en aiguilles fondant à 31—32°. A la pression ordinaire, la substance passe sans décomposition à 262°. Elle est facilement soluble dans l'eau et l'alcool, peu soluble dans l'éther. Par distillation sur la poudre de zinc, elle est entièrement décomposée.

0,1535 gr. subst. ont donné 0,2983 gr. CO₂ et 0,0960 gr. H₂O

0,1475 gr. subst. ont donné 11,8 cm³ N₂ (15°, 733 mm, KOH 1 : 1)

| | | | |
|--|---------|--------|---------|
| Calculé pour C ₇ H ₁₁ O ₃ N | C 53,50 | H 7,01 | N 8,93% |
| Trouvé | „ 53,30 | „ 7,01 | „ 9,03% |

N-Acétoxyméthyl-succinimide (III).

Une solution d'une partie d'oxyméthyl-succinimide dans deux parties de pyridine et une partie d'anhydride acétique est portée à l'ébullition pendant une demi-heure. On ajoute ensuite un peu d'eau pour détruire l'excès d'anhydride acétique et on distille le tout dans le vide. La fraction passant à 170—175° sous 10 mm est distillée à la pression ordinaire et fournit ainsi le produit pur, passant à 290° sans décomposition. Le distillat cristallise lentement en longues aiguilles fondant à 51° (rendement 75%). La substance est facilement soluble dans l'eau et l'alcool, peu dans l'éther. On peut la recristalliser par addition d'éther à sa solution alcoolique.

0,2289 gr. subst. ont donné 16,7 cm³ N₂ (20°, 745 mm, KOH 1 : 1)

| | |
|---|---------|
| Calculé pour C ₇ H ₅ O ₄ N | N 8,19% |
| Trouvé | „ 8,14% |

Essais de réduction de la N-acétoxyméthyl-succinimide.

Pour la réduction de cette substance à la poudre de zinc, il est nécessaire de débarrasser d'abord le métal de l'oxyde par un lavage à l'acide chlorhydrique dilué et de sécher le métal ensuite dans un courant d'hydrogène à 300°. Sans ces précautions, la substance est décomposée presque intégralement, sous l'influence de l'humidité et de l'oxyde, avec dégagement d'aldéhyde formique. Même avec le métal préparé, il se produit toujours au début un faible dégagement d'aldéhyde formique et de vapeurs acétiques. — Le dérivé succinique, mélangé à 10 parties de poudre de zinc, est introduit dans une cornue tubulée dans laquelle on fait passer un courant d'hydrogène. A l'aide d'un bain métallique, la cornue est chauffée graduellement à 400—450°, température à laquelle la réduction s'opère lentement. Le distillat obtenu après une chauffe de plusieurs heures — environ 1 gr. à partir de 20 gr. de substance — se distingue de la substance primitive par sa solubilité dans l'éther et son instabilité à l'air. Repris à l'éther, séché au carbonate de potassium et distillé dans le vide, il passe, sous 14 mm, entre 60° et 125° sous la forme d'un liquide jaune. Toutes les fractions colorent en rouge violacé le bois de sapin imbibé d'acide chlorhydrique; peu solubles dans l'eau, elles se dissolvent facilement dans les acides, ces solutions sont altérées rapidement par résinification; en solution alcoolique, les différentes fractions réduisent le nitrate d'argent ammoniacal. Ce sont là les réactions générales que présenterait un N-acétoxyméthyl-pyrrol. La fraction la plus considérable, passant dans une seconde distillation aux environs de 110° sous 14 mm, contient cependant plus d'azote que ne le demande la théorie (trouvé 10,89%, calculé pour l'acétoxyméthyl-pyrrol 10,08% N). On a probablement affaire à un mélange de ce pyrrol substitué avec des produits de réduction désacétylés; la dernière fraction renferme ainsi de la méthylsuccinimide qui cristallise spontanément (cristaux incolores, non réducteurs, fondant à 71°, ne déprimant pas le point de fusion de la méthylsuccinimide, donnant à l'analyse 54,06% C et 6,27% H au lieu de 53,08% C et 6,24% H).

Genève, Laboratoire de chimie organique de l'Université.

Sur le dosage des acides aminés formés par l'hydrolyse de protides.**I. Le dosage global**

par **Emile Cherbuliez et Robert Wahl.**

(9. VIII. 25.)

L'étude chimique des matières protéiques repose en première ligne sur celle de leurs produits de désagrégation. Pour effectuer cette désagrégation, de nombreux auteurs ont eu recours à l'hydrolyse profonde des protides, effectuée surtout par les acides minéraux. L'étude des produits d'hydrolyse obtenus ainsi s'est révélée très fertile. Son résultat le plus frappant est la constatation que l'azote des matières protéiques se retrouve, après l'hydrolyse, *essentiellement* sous forme d'acides α -aminés, ces acides étant constitués, *selon toute probabilité*, par un nombre limité — une vingtaine — d'individus chimiques toujours les mêmes. On s'étonnera du manque de précision des termes dans lesquels ces faits si importants sont énoncés; il est dû aux difficultés considérables qu'on rencontre dans le dosage des substances formées au cours de l'hydrolyse d'un protide.

Le dosage des amino-acides comporte deux problèmes, celui de leur dosage global d'abord, celui de leur dosage individuel ensuite. Pour le dosage global, on s'est adressé jusqu'à présent à la méthode suivante. Par distillation avec de la magnésie, on détermine la proportion d'azote qui, après l'hydrolyse, se trouve dans la liqueur sous forme d'ammoniaque. On obtient une seconde fraction d'azote par précipitation à l'acide phosphotungstique; par des méthodes appropriées, on peut séparer les uns des autres les corps entraînés dans ce précipité, c'est-à-dire la lysine, l'arginine, l'histidine et la cystine. L'azote qui reste en solution est attribué à des acides mono-aminés. Pour justifier cette attribution, il faut avoir recours à un procédé qui permette d'isoler soit les amino-acides eux-mêmes, soit des dérivés de ces corps dont le caractère chimique soit nettement établi.

On ne possède, jusqu'à présent, que deux procédés généraux qui satisfassent à cette condition; ils reposent tous deux sur la séparation des acides aminés en substances. Le premier, introduit par *E. Fischer*¹⁾, repose sur l'éthérisation des acides aminés; les éthers de ces corps peuvent être séparés des autres produits d'hydrolyse grâce à leur solubilité dans les dissolvants organiques. Par distillation dans le vide, on peut réaliser une première séparation approximative des nombreux produits qu'on trouve dans ces éthers; la cristallisation des acides libres, régénérés par saponification, conduit finalement au but. Mais le procédé présente deux inconvénients. D'abord, pour le rendre quantitatif, il faut répéter deux ou trois fois des opérations longues en elles-mêmes. Ensuite, grâce au nombre considérable des opérations et surtout, à l'obligation d'employer des températures élevées, on ne retrouve dans la règle que 50 à 60% de l'azote initial sous forme de substances de caractère chimique déterminé, même lorsqu'on part d'un mélange ne renfermant qu'un petit nombre de constituants. Le second procédé, dû à *M. Dakin*²⁾, est basé sur l'extraction systématique par l'alcool butylique d'une solution aqueuse, neutre des produits d'hydrolyse. Les solubilités des différentes substances cherchées, dans les deux dissolvants employés (eau et alcool butylique), varient dans de larges limites, et cette extraction permet d'isoler en fractions successives des mélanges relativement peu complexes. Là encore, la séparation est achevée par des cristallisations appropriées. On conçoit aisément que la séparation complète des amino-acides soit encore une opération de longue haleine. Les rendements en produits de caractère défini, tout en étant sensiblement supérieurs à ceux obtenus par la méthode de *Fischer*, ne sont pas encore satisfaisants. Dans le cas de la gélatine par exemple³⁾, les substances de nature définie, obtenues par le procédé de *Dakin*, représentent 91,1% du poids de la substance mise en oeuvre. On doit considérer ce rendement comme

¹⁾ *E. Fischer*, Z. physiol. Ch. **33**, 151 (1901). Les nombreuses modifications proposées ne touchent pas au principe de cette méthode.

²⁾ *Dakin*, C. **1919**, I, 817.

³⁾ *Dakin*, J. Biol. Chem. **44**, 499 (1920).

très élevé, comparé aux chiffres obtenus auparavant par la méthode d'éthérification; il ne correspond cependant qu'à 83,8% de l'azote de la gélatine.

Dans cet état des choses, il nous a semblé intéressant de rechercher une méthode plus simple permettant de doser plus complètement les amino-acides, ne fût-ce que d'une manière globale. A cet effet, nous avons abordé l'étude du dosage des acides aminés par leur transformation en dérivés benzoylés. Notre choix s'est porté sur ces dérivés à cause de leur obtention facile même à partir de solutions contenant d'autres substances, et à cause de leur stabilité¹⁾.

Le principe de la méthode est très simple. On procède à l'hydrolyse complète d'un protide. On effectue une benzoylation au chlorure de benzoyle, en solution aqueuse, qu'on rend quantitative par deux ou trois répétitions. On considère comme azote provenant d'acides aminés benzoylés, l'azote qui se trouve dans les fractions peu solubles dans l'eau et les acides dilués, solubles dans le bicarbonate. En effet, la faible solubilité des substances renfermées dans ces fractions, dans l'eau en présence d'acides, leur solubilité dans le bicarbonate et leur précipitation de cette solution par acidulation mettent en évidence leur caractère acide. D'autre part, ces fractions ne contiennent, à côté de l'acide benzoïque provenant de l'excès de chlorure de benzoyle, que des corps qui ont pris naissance, par une benzoylation, à partir de substances qui étaient solubles dans les acides. Ce fait met en évidence l'existence d'un groupement basique dans les substances primitives, groupement qui a perdu ce caractère par la benzoylation. Dans l'état actuel de nos connaissances, ce groupement ne peut être qu'une fonction aminogène primaire ou secondaire. Il nous semble par conséquent qu'on est en droit de dire que l'azote renfermé dans la fraction soluble dans le bicarbonate, obtenue par benzoylation, s'y trouve comme partie intégrante d'acides aminés benzoylés; il nous semble en outre qu'on peut énoncer cette conclusion sans qu'il soit nécessaire d'isoler à l'état pur les différentes substances composant cette fraction. Le dosage de l'azote total de cette fraction indiquera la proportion de l'azote primitif qui correspond aux amino-acides.

La technique de notre méthode est la suivante. On procède à l'hydrolyse complète d'environ 5 gr. d'un protide, selon une des méthodes clas-

¹⁾ Cette idée n'est pas nouvelle. En 1909, M. *Hugounenq* a entretenu la section de Lyon de la Société chimique de France de travaux entrepris par lui en collaboration avec M. *Morel* (v. Bl. [4] 5, 848 (1909)). Ces auteurs ont opéré par benzoylation au moyen du chlorure de benzoyle en présence de soude caustique. Ils ont espéré obtenir ainsi avant tout les dérivés benzoylés, insolubles dans l'alcali, de substances autres que les acides aminés; les dérivés benzoylés de ces derniers sont solubles dans les alcalis et sont séparés de ce fait des premiers. MM. *Hugounenq* et *Morel* n'ont examiné que les produits insolubles dans l'alcali. Comme on verra plus loin, les indications sommaires de ces auteurs sur la nature de ces corps ne sont pas exactes.

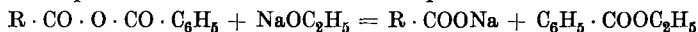
siques. On élimine l'excès de l'agent hydrolysant, on détermine l'azote des matières humiques, on dose l'ammoniaque par distillation avec de la magnésie, dans le vide, et on précipite les bases hexoniques et la cystine par l'acide phosphotungstique en solution chlorhydrique¹). Le filtrat renferme le reste des acides aminés ainsi que les produits autres qui auraient pu se former au cours de l'hydrolyse. Il est débarrassé par la baryte de l'excès d'acide phosphotungstique. Comme les 5 gr. de matière protéique mis en oeuvre contiennent environ 0,75 gr. d'azote, et comme on vient d'éliminer l'ammoniaque, l'azote humique et l'azote diaminé, la solution filtrée contient au maximum 0,7 gr. d'azote. Pour la benzoylation, on amène cette solution à un volume d'environ 250 cm³, on l'additionne de 20 gr. de bicarbonate de sodium solide et on y introduit 15 gr. de chlorure de benzoyle (environ 2 molécules de chlorure par atome d'azote), goutte à goutte et en agitant²). Au cours de cette opération, il se forme toujours une certaine quantité de produits pâteux, insolubles même dans la soude caustique. On élimine ces substances, dont nous parlerons plus bas, par filtration ou plus simplement par extraction à l'éther, dissolvant dans lequel elles sont très solubles. La solution aqueuse, limpide, est acidulée au Congo par addition d'acide chlorhydrique. On précipite ainsi la majeure partie des acides benzoylés et de l'acide benzoïque formés. Un dosage d'azote montre que la fraction précipitée par l'acide ne contient que 50 à 60% de l'azote soumis à la benzoylation. Le déficit provient d'une part, de ce que la benzoylation n'est pas quantitative, et de l'autre, du fait que les acides benzoylés ne sont pas tout-à-fait insolubles dans l'eau, surtout lorsqu'on a affaire à des mélanges. Pour rendre la transformation et la récupération complètes, on concentre les eaux-mères acides de la première benzoylation à environ 50 cm³ par distillation dans le vide. Pour éviter des erreurs qui seraient dues à l'entraînement vésiculaire, on fait cette distillation dans un appareil muni d'un dispositif à boule. Les acides benzoylés dissous se séparent avec une grande quantité de chlorure de sodium. On élimine ce précipité par filtration. Par un lavage au bicarbonate, on peut séparer dans le précipité les acides benzoylés de la majeure partie du sel. Ce dernier reste sur le filtre, exempt de substances organiques, et on le rejette. La solution bicarbonatée est acidulée; le précipité formé est joint à la première fraction d'acides benzoylés, toutes les eaux-mères sont réunies, portées à 250 cm³ et soumises à une seconde benzoylation faite avec les mêmes quantités de bicarbonate et de chlorure de benzoyle que la première. Cette seconde opération, faite ainsi avec un

¹) Le mode opératoire utilisé pour ces opérations se trouve décrit en détail par exemple dans: *Plimmer*, The chemical constitution of the proteins, I, p. 97 et suivantes (*Longmans, Green & Cie.*, Londres 1919).

²) *E. Fischer* a montré (B. **32**, 2451 (1899)) la supériorité du bicarbonate à la soude caustique dans la benzoylation des acides aminés en solution aqueuse au moyen du chlorure de benzoyle.

excès de chlorure organique beaucoup plus considérable, permet d'atteindre un rendement meilleur, de sorte que la troisième benzoylation, conduite toujours de la même manière, ne fournit plus qu'une petite quantité de produits benzoylés. Après trois benzoylations, la quantité d'azote récupérée par une répétition de cette opération est généralement négligeable.

Les précipités insolubles dans l'alcali qui se forment à chaque benzoylation sont azotés. On y trouve jusqu'à 5% de l'azote soumis à la benzoylation. Ces précipités peuvent renfermer des dérivés benzoylés de substances ne possédant pas de fonction acide (phénols, alcools, hydrates de carbone, bases organiques); dans les cas examinés par nous (caséine, ovalbumine), ces précipités sont formés pour ainsi dire exclusivement d'anhydrides mixtes de l'acide benzoïque et d'acides aminés (benzoylés ou non), ainsi que d'anhydride benzoïque¹⁾. Un simple traitement à l'éthylate de sodium, prolongé pendant quelques minutes à la température ordinaire, transforme la majeure partie de ces anhydrides en sels sodiques et éthers-sels selon l'équation:



En répétant ce traitement avec la fraction restée insoluble dans l'eau et soluble dans l'éther, on finit par retrouver l'azote des produits insolubles presque totalement sous forme de sels sodiques, solubles dans l'eau. Ce fait confirme le schéma que nous venons de donner, d'après lequel l'action de l'éthylate de sodium sur les anhydrides mixtes provoque essentiellement la formation de benzoate d'éthyle à côté du sel de l'acide aminé correspondant. — Une expérience faite avec l'hippurate d'éthyle nous a montré en outre que ce traitement respectait le groupe benzoyle fixé à l'azote.

On procèdera donc comme suit. Les solutions éthérées des produits insolubles des deux premières benzoylations sont réunies. Après distillation de l'éther, le résidu est repris dans de l'alcool absolu; on ajoute à cette solution de l'éthylate de sodium également en solution alcoolique. Il se forme immédiatement un précipité de sels sodiques. Après quelques minutes de repos, on distille l'alcool dans le vide, on reprend le résidu avec de l'eau et de l'éther. La couche éthérée, séparée de la couche aqueuse, alcaline, est distillée. On répète le traitement décrit avec le résidu de cette distillation. Lorsque le précipité primitif n'est formé que d'anhydrides, il ne reste pour ainsi dire plus d'azote, après ces deux traitements, dans la fraction passant dans l'éther en présence

¹⁾ V. note 1 de la p. 573. — On connaît la facilité avec laquelle l'anhydride benzoïque prend naissance au cours d'une benzoylation selon *Schotten et Baumann*. La formation de ce corps, ainsi que des anhydrides mixtes, est d'autant plus accentuée qu'on travaille en milieu plus alcalin et que la concentration en sels organiques est plus grande. Comme nous l'avons constaté nous-mêmes, la production de ces anhydrides est nettement favorisée par les conditions de travail proposées par MM. *Hugouvenq et Morel* (soude caustique et un grand excès de chlorure de benzoyle).

d'une solution aqueuse de soude caustique. Dans le cas de la caséine par exemple nous n'y avons trouvé que 0,27% de l'azote total. Les couches aqueuses, lavées à l'éther, sont réunies et acidulées à l'acide chlorhydrique. Le précipité formé est recueilli, repris dans du bicarbonate et précipité à nouveau par l'acide. On a ainsi une nouvelle fraction d'acides benzoylés, précipitée comme les précédentes d'une solution bicarbonatée. Les deux eaux-mères sont réunies à celles qui proviennent de la deuxième benzoylation, pour être soumises à une troisième et dernière opération. — Au cours de ce traitement, on obtient généralement une petite quantité de matières résineuses, fortement colorées, insolubles dans le bicarbonate et dans l'éther. Nous ajoutons à l'azote humique la faible quantité d'azote de ces résines (quelques millièmes de l'azote total).

La troisième benzoylation, faite de nouveau sur un volume de 250 cm³ avec 15 gr. de chlorure de benzoyle etc., fournit, comme les précédentes, des acides benzoylés en deux fractions, une dernière eau-mère, ainsi qu'une quantité faible de précipité insoluble dans l'alcali. On traite ce dernier comme on l'a décrit plus haut. Les filtrats acides obtenus après précipitation des acides benzoylés régénérés sont joints à la dernière eau-mère provenant de la benzoylation. Dans toutes ces dernières opérations, on aura soin de faire les acidulations avec un minimum d'acide chlorhydrique.

Les liquides acides réunis (25 à 40 cm³) contiennent encore une certaine quantité d'acides benzoylés, grâce à la solubilité de ces derniers dans l'eau, solubilité qu'on ne peut pas négliger. Pour retirer les acides benzoylés aussi complètement que possible de cette solution, on l'évapore à sec par distillation dans le vide au bain-marie, jusqu'à disparition complète de l'acide chlorhydrique libre¹⁾. Ce point est important, car la présence d'acide chlorhydrique libre pourrait entraîner une éthérification partielle des acides aminés benzoylés lors du traitement subséquent à l'alcool. Le résidu, en majeure partie inorganique, est repris à l'alcool absolu qui dissout les amino-acides benzoylés. La partie insoluble dans l'alcool est mise de côté. La solution alcoolique est débarrassée du dissolvant par distillation dans le vide. On reprend le résidu avec 2 ou 3 cm³ d'eau en présence de bicarbonate. La solution filtrée éventuellement (la partie insoluble est à joindre à la partie insoluble dans l'alcool absolu) est acidulée, le précipité est ajouté aux acides benzoylés obtenus précédemment. Le volume des eaux-mères étant cette fois très petit, la quantité d'acides benzoylés qui restent en solution est négligeable.

¹⁾ C'est d'abord pour rendre cette opération plus facile à réaliser que nous évitons la présence d'un excès considérable d'acide chlorhydrique dans les eaux-mères provenant des dernières précipitations d'acides benzoylés. En outre, nous avons observé quelque fois la formation de chlore lors de l'élimination d'un grand excès d'acide chlorhydrique; ce phénomène, provenant sans doute d'une impureté, ne se produit pas en l'absence de quantités considérables d'acide chlorhydrique libre.

L'azote contenu dans cette solution est ajouté à celui qui se trouve dans la partie insoluble dans l'alcool absolu.

Les distillats obtenus lors de la concentration des différentes eaux-mères ne sont pas exempts d'azote. Cet azote s'y trouve sous forme d'*amino-acides benzoylés*, substances légèrement volatiles avec la vapeur d'eau, du moins lorsqu'il s'agit des premiers termes de la série. Pour établir ce fait, nous nous sommes basés sur deux expériences. Dans la première, nous avons soumis des acides aminés au traitement prévu dans notre procédé, c'est-à-dire à une distillation à la vapeur d'eau dans le vide, en solution chlorhydrique acide au Congo, en présence d'acide benzoïque. Nous avons constaté qu'il ne passait pas d'azote dans le distillat dans ces conditions. Comme amino-acides, nous avons utilisé un mélange d'alanine, valine, leucine et proline, retiré des produits d'hydrolyse de la caséine par l'application de la méthode de *Fischer* (acides aminés obtenus par l'hydrolyse de la première fraction d'éthers). Dans la seconde expérience, nous avons traité d'une manière absolument analogue de l'acide hippurique. On constate alors qu'une proportion notable de l'azote se trouve dans le distillat (azote soumis à la distillation 0,0360 gr., volume du distillat 300 cm³, azote dans le distillat 0,0008 gr. soit 2,2% de l'azote total, distillation faite avec un dispositif à boule pour empêcher l'entraînement vésiculaire). Par conséquent, nous avons considéré l'azote trouvé dans les distillats réunis comme provenant d'acides aminés benzoylés, entraînés par la vapeur d'eau. — Pour le dosage de l'azote dans les distillats, on en concentre une partie aliquote en présence de magnésie, sous pression réduite, pour soumettre le résidu à un dosage selon *Kjeldahl*.

Les dosages d'azote (selon *Kjeldahl*) se feront finalement sur les fractions suivantes :

- 1^o les matières humiques;
- 2^o l'azote ammoniacal;
- 3^o les amino-acides du précipité phosphotungstique;
- 4^o toutes les fractions réunies d' amino-acides benzoylés;
- 5^o tous les distillats réunis;
- 6^o les dernières eaux-mères, provenant de la précipitation des acides benzoylés extraits à l'alcool;
- 7^o s'il y a lieu, soit le résidu insoluble dans l'alcool, soit la fraction insoluble dans le bicarbonate, provenant des deux de la récupération des acides benzoylés, à l'alcool, du résidu des eaux-mères de la dernière benzoylation;
- 8^o s'il y a lieu, les fractions, solubles dans l'éther, insolubles dans le bicarbonate, qui proviennent du traitement des précipités insolubles (anhydrides mixtes) formés lors de la benzoylation.

Les dosages 3, 4 et 5 donneront l'azote amino-acide. Les dosages 6 à 8 donneront l'azote dont le caractère chimique n'est pas déterminé. C'est dans ces fractions, s'il y a lieu, qu'il faudra chercher les dérivés de substances autres que les acides aminés.

Le schéma donné à la p. 579 résume la marche des opérations. Le laps de temps nécessaire pour les exécuter est d'environ 15 jours à trois semaines.

Avant d'aborder nos chiffres, mentionnons encore un point important: la question du degré de pureté des acides aminés benzoylés obtenus. On sait combien il est difficile de séparer certains corps complexes, provenant de réactions de condensation et de décomposition secondaires ou d'une hydrolyse incomplète, des acides aminés tels qu'on les obtient par cristallisation directe de la liqueur d'hydrolyse. Comme nos acides benzoylés sont obtenus par simple précipitation d'une solution de leurs sels, on se demandera s'ils sont exempts de produits incomplètement hydrolysés ou de matières humiques, substances dont la présence dans le précipité des acides benzoylés fausserait les résultats. Puisque nous ne pouvons pas encore retirer des substances pures de ces précipités, nous sommes obligés de nous contenter d'arguments indirects, à défaut de preuves directes, pour établir l'absence de substances azotées, autres que des acides aminés benzoylés, dans ces fractions. Ces arguments sont les suivants. Les amino-acides benzoylés obtenus par notre méthode sont entièrement solubles dans une solution diluée de bicarbonate. Ils sont à peu près incolores, car les précipités insolubles dans l'alcali entraînent la presque totalité des substances colorées qui sont encore en solution après la précipitation des acides diamminés par l'acide phosphotungstique. Lors du traitement à l'éthylate de sodium, destiné à saponifier les anhydrides renfermés dans ces précipités insolubles, les substances colorées se retrouvent, soit dans la fraction soluble dans l'éther, soit encore sous forme de résines, insolubles dans l'éther aussi bien que dans les alcalis aqueux. Par conséquent, il ne saurait y avoir une quantité considérable d'azote sous forme de matières humiques dans ce que nous considérons comme des amino-acides benzoylés. Quant aux produits d'hydrolyse incomplète, il faut distinguer entre polypeptides et dicéto-pipérazines d'un côté et substances colloïdales de poids moléculaire élevé de l'autre. Les polypeptides possèdent à la fois une fonction amino et un groupe carboxyle libres; on les retrouvera naturellement dans les „acides aminés“ benzoylés, où ils figureront d'ailleurs à bon droit. Les dicéto-pipérazines peuvent posséder une certaine solubilité dans des solutions, même assez diluées, d'acides aminés benzoylés, mais leur azote est également de l'azote „amino-acide“. En ce qui concerne les substances colloïdales qui sont encore présentes dans une liqueur d'hydrolyse „totale“, leur quantité est toujours faible, et l'on peut admettre qu'elles suivront le sort des matières humiques, c'est-à-dire qu'elles seront entraînées d'abord par la magnésie utilisée pour le dosage de l'ammoniaque, ensuite par le précipité phosphotungstique et finalement par les anhydrides formés au cours de la benzoylation; en d'autres termes, leur azote figurera finalement avec l'azote humique.

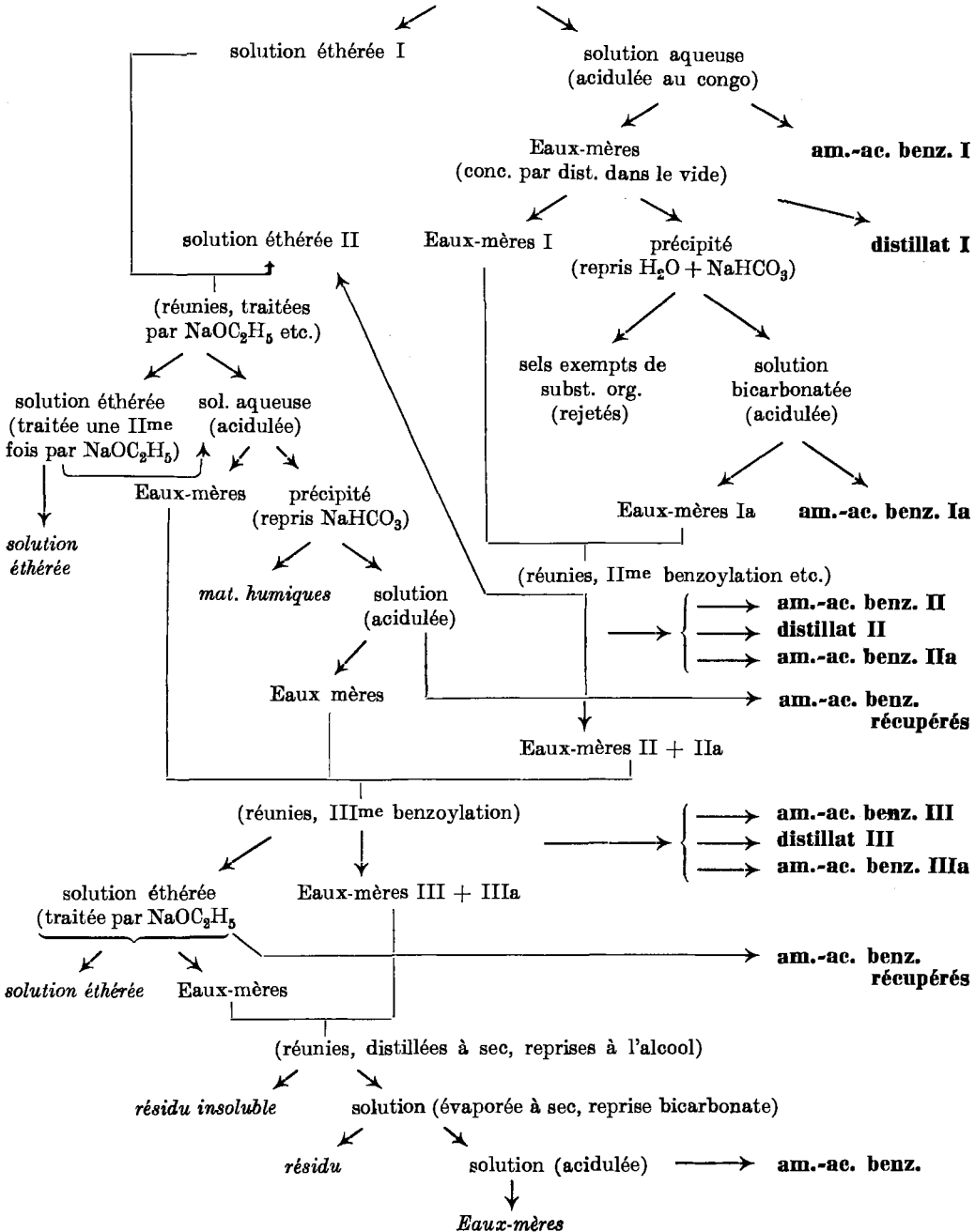
Schéma des opérations.

Les opérations auxquelles chaque fraction est soumise sont indiquées entre parenthèses.

Les fractions ne renfermant que de l'azote „amino-acide benzoylé“ sont indiquées par l'emploi de caractères gras.

Les fractions renfermant l'azote sous une forme autre sont indiquées par l'emploi d'italiques.

Liqueur d'hydrolyse, exempte de NH_3 et de substances précipitables par l'acide phosphotungstique.
(1ère benzoylation, extraction à l'éther)



Pour vérifier l'efficacité de notre procédé, nous nous sommes adressés d'abord à l'examen des produits d'hydrolyse chlorhydrique de la caséine. C'est là une matière protéique conjuguée, mais dont le groupement prosthétique n'est composé que de l'acide phosphorique. D'après les résultats acquis jusqu'à présent, on *suppose* que la liqueur d'hydrolyse de ce protide ne renferme l'azote que sous forme d'ammoniaque et d'acides aminés. D'autre part, la caséine fournit à l'hydrolyse acide tous les acides aminés connus, à l'exception du tryptophane, toujours détruit dans ces conditions, et du glyocolle. On sait que le glyocolle est benzoylé facilement dans les conditions de travail que nous avons adoptées. Si donc l'application du nouveau procédé conduit à ce résultat que l'azote de la caséine se trouve, après l'hydrolyse, entièrement sous forme d'ammoniaque et d'acides aminés, cette constatation en impliquera une autre, à savoir que *tous les acides aminés connus sont bien dosés par la méthode qu'on vient de décrire.*

CASÉINE ¹⁾.

Caséine commerciale pure, selon *Hammarsten* (fournie par *Kahlbaum*). Hydrolyse à l'acide chlorhydrique concentré bouillant pendant 8 heures.

| | gr. N | % N | |
|----------------------------------|----------|--------|---------|
| 5 gr. de caséine ont donné . . | 0,7226 | 100,00 | |
| matières humiques | 0,0153 | 2,11 | } 97,45 |
| ammoniaque | 0,0552 | 7,64 | |
| acides diaminés + cystine . . . | 0,1771 | 24,51 | |
| acides aminés benzoylés: | | | |
| a) précipités 0,4625 | 0,4719 | 65,30 | |
| b) dans les distillats 0,0094 | | | |
| non déterminé (solution éthérée) | 0,0019 | 0,26 | |
| total | 0,7214 | 99,82 | |
| pertes ou erreur | - 0,0012 | - 0,18 | |

Ces chiffres montrent que l'azote de la caséine se retrouve, après l'hydrolyse chlorhydrique, *entièrement* sous forme d'ammoniaque et d'acides aminés, à l'exception de 2,11% représentés par des matières humiques. Par là même il est établi que tous les acides aminés connus sont effectivement dosés par la nouvelle méthode.

Nous avons appliqué cette méthode également à un glucoprotéide, l'ovalbumine. C'est là un cas particulièrement intéressant. Par hydrolyse complète au moyen d'acide chlorhydrique ou sulfurique,

¹⁾ Les données analytiques seront publiées *in extenso* dans la thèse de M. *Wahl*.

on obtient, à côté de matières humiques abondantes, une liqueur d'hydrolyse qui renferme encore 97% environ de l'azote primitif. Jusqu'à présent, on a retiré de cette liqueur des substances de caractère défini ne représentant qu'un peu plus de la moitié de l'azote total (51,2%). D'autre part, par un traitement ménagé à l'acide chlorhydrique, on a pu obtenir la formation de glucosamine, dont on évalue le montant à environ 15% en poids¹⁾, montant qui correspond à 7,8% de l'azote total. Il reste donc environ 40% d'azote non déterminé dans les produits d'hydrolyse. Les données actuelles ne permettent pas encore d'attribuer cet azote à une catégorie déterminée de substances chimiques, soit acides aminés, soit hydrates de carbone azotés, soit encore d'autres corps. Notre procédé permet de combler au moins partiellement cette lacune.

OVALBUMINE.

Substance préparée à partir d'oeufs frais d'après *Hopkins*²⁾, cristallisée deux fois, débarrassée du sulfate d'ammonium par coagulation de sa solution aqueuse par la chaleur et lavage du précipité jusqu'à disparition de l'ion sulfurique dans les eaux de lavage. Hydrolyse à l'acide chlorhydrique bouillant.

| | gr. N | % N | |
|--|----------|--------|---------|
| 5 gr. ³⁾ d'ovalbumine ont donné | 0,7262 | 100,00 | |
| matières humiques | 0,0213 | 2,93 | |
| ammoniaque | 0,0573 | 7,89 | } 91,35 |
| acides diaminés + cystine . . . | 0,1703 | 23,45 | |
| acides aminés benzoylés: | | | |
| a) précipités 0,4296 | 0,4358 | 60,01 | } |
| b) dans les distillats 0,0062 | | | |
| non déterminé: | | | |
| a) dernières eaux-mères . . | 0,0368 | 5,07 | } 6,18 |
| b) solution éthérée | 0,0081 | 1,11 | |
| total | 0,7296 | 100,46 | |
| pertes ou erreur | + 0,0034 | + 0,46 | |

Nos chiffres font voir que 91% au minimum de l'azote de l'ovalbumine se retrouvent après l'hydrolyse chlorhydrique sous forme d'acides aminés et d'ammoniaque. Il sera intéressant d'appliquer notre méthode de dosage à l'étude de produits d'hydrolyse de l'ovalbumine, obtenus par l'action d'un agent respectant mieux les dérivés des hydrates de carbone qui subissent une humification complète sous l'influence d'acides minéraux concentrés.

¹⁾ *Hofmeister*, Z. physiol. Ch. **24**, 158 (1897).

²⁾ *J. Physiol.* **25**, 306 (1900).

³⁾ Poids approximatif du produit cristallisé.

La méthode de dosage telle qu'elle vient d'être décrite n'est qu'une méthode de dosage global. Il est évident que nous avons tâché d'en faire aussi une méthode de dosage individuel pour quelques unes au moins des substances qui composent les précipités d'amino-acides benzoylés. Les essais de séparation de ces corps par cristallisation, soit des acides libres, soit de leurs sels, n'ont pas donné des résultats encourageants. Une autre observation conduira peut-être au but. Les éthers des amino-acides benzoylés sont extrêmement stables, à l'encontre des éthers des acides aminés eux-mêmes qui se condensent facilement en dicéto-pipérazines. Sous un vide inférieur à 1 mm de mercure, la plupart des éthers benzoylés se laissent distiller sans décomposition, à des températures allant jusqu'à 200°. Dans le cas de la caséine, l'expérience montre que l'éthérification avec l'alcool méthylique transforme les trois quarts de l'azote des amino-acides benzoylés en dérivés qu'on peut soumettre à un fractionnement répété. Ce fractionnement permettra d'obtenir, sinon des substances homogènes, du moins des mélanges ne renfermant qu'un petit nombre d'éthers benzoylés différents qu'ils s'agira alors de séparer par d'autres méthodes. Nous espérons pouvoir revenir prochainement sur cette question.

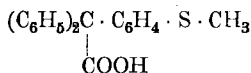
Genève, Laboratoire de Chimie organique de l'Université.

Über die Einwirkung von Benzilsäure und von Anisilsäure auf Thiophenole

von A. Bistrzycki und Joseph Risi.

(14. VIII. 25.)

Wie der eine von uns gemeinsam mit *F. Kuba* gezeigt hat¹⁾, unterliegen Alkyläther von Thiophenolen einer Kernkondensation, wenn sie in benzolischer Lösung mit Benzilsäure und wasserfreiem Zinn-tetrachlorid erhitzt werden. So erhält man aus Thioanisol die 4-Methylmercapto-triphenyl-essigsäure:



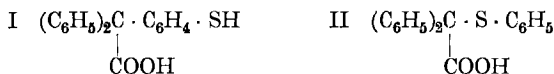
Das Thiophenol selbst reagierte unter diesen Umständen mit Benzilsäure nicht, sondern ging in Diphenyldisulfid über. Dagegen gelang es, wie *Bistrzycki* und *Kuba* am Schlusse ihrer Abhandlung erwähnen, Benzilsäure und Thiophenol miteinander zu vereinigen, wenn

¹⁾ Helv. 4, 969 (1921); vgl. auch *Franz Kuba*, Diss. Freiburg (Schweiz) 1915.

ihre Lösung in Eisessig bei 40—45° mit konzentrierter Schwefelsäure versetzt wurde.

Über das Produkt dieser Reaktion haben die Genannten damals keine nähern Angaben gemacht, da ihre Arbeit durch äussere Umstände unterbrochen worden war, bevor die Konstitution jenes Produktes mit Sicherheit ermittelt werden konnte. Doch hat *Kuba* in seiner zitierten Dissertation die fragliche Verbindung beschrieben.

Wir haben nun diese Untersuchung wieder aufgenommen, vornehmlich zu dem Zwecke, die Konstitution dieser Substanz festzustellen und sie eingehender zu studieren. Es kamen für sie zwei Formeln in Frage, je nachdem der Benzilsäurerest in den Kern des Thiophenols oder in dessen Mercaptogruppe eingegriffen hatte:



Nach der Formel I war zu erwarten, dass die Verbindung wegen ihrer Mercaptogruppe in alkoholischer Lösung durch Kaliumtrijodidlösung leicht zu einem Disulfid oxydierbar wäre¹⁾, was nach *Kuba* (l. c. S. 57) tatsächlich nicht der Fall war. Aber die Beweiskraft dieser Feststellung wurde beeinträchtigt durch seine weitere Beobachtung, dass eine Oxydation (Schwefeldioxydentwicklung) eintrat, wenn man die Substanz, mit konzentrierter Schwefelsäure übergossen, in der Kälte kurze Zeit stehen liess.

Wir konnten nun einwandfrei zeigen, dass die Formel II zutrifft. Es gelang uns nämlich, die gleiche Verbindung aus Diphenyl-chloressigsäure und Thiophenol in kochender benzolischer Lösung ohne Kondensationsmittel darzustellen, also unter Bedingungen, die eine Kernkondensation höchst unwahrscheinlich machen²⁾. Ganz sicher wurde diese ausgeschlossen durch unsere Beobachtung, dass die Säure beim Kochen mit Pyridin unter Abspaltung von Kohlendioxyd³⁾ ein Produkt ergab, das in Alkaliläugen unlöslich war, wie es Formel II voraussehen liess, während eine Säure von der Formel I durch blosse Entcarboxylierung ein Mercapto-triphenylmethan hätte ergeben sollen, das (als Thiophenol) alkalilöslich wäre.

Wir haben dann das vorliegende, nunmehr sicher als α -(Phenylmercapto)-diphenyl-essigsäure charakterisierte Produkt näher studiert, besonders seine Fähigkeit zum intramolekularen Ringschluss untersucht und auch einige andere Oxysäuren auf ihr Verhalten gegen Thiophenol geprüft, worüber nachstehend näheres angegeben wird.

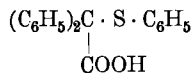
¹⁾ *P. Klason und Carlson*, B. **39**, 738 (1906).

²⁾ Vgl. hierzu *Jos. Schmid*, Diss. S. 42 ff., Freiburg (Schweiz) 1921.

³⁾ Vgl. *Becker und Bistrzycki*, Helv. **2**, 112 (1919). Über weitere Entcarboxylierungen durch tertiäre Basen siehe *L. Claisen*, A. **418**, 76 (1919).

Benzilsäure und Thiophenol.

α-(Phenylmercapto)-diphenyl-essigsäure oder Thiobenzil-phenyläthersäure¹).

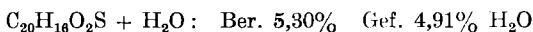


Zu einer Lösung von 5,8 gr Benzilsäure (1 Mol.) und 3 gr Thiophenol (1 Mol.) in 12 cm³ Eisessig fügt man bei 40 bis höchstens 45° tropfenweise konz. Schwefelsäure hinzu. Besonders anfangs muss nach jedem Tropfen der Säure gut geschüttelt werden, da sonst tief rot gefärbte Schmierer entstehen. Wenn etwa 5 cm³ der Säure zugesetzt worden sind, färbt sich das Gemisch dunkler und trübt sich, indem sich ein farbloses Öl abscheidet, das sich an der Oberfläche als helle Schicht ansammelt. In diesem Augenblick wird mit dem Zusatz der Säure aufgehört.

Nun giesst man das Reaktionsgemisch in viel kaltes Wasser, wobei sich das Produkt teils flockig, teils als zähflüssige Masse abscheidet, die beim Umrühren bald krystallinisch erstarrt. Man filtriert und zerreibt den festen Rückstand mit Wasser von 50—60°, nimmt ihn mit heisser, 3-proz. Sodalösung auf und übersättigt diese wieder mit verdünnter Salzsäure. Die Ausbeute an der so erhaltenen Carbonsäure kann bis zu 7,5 gr, d. h. 90% der Theorie, betragen.

Die Säure ist leicht löslich²) in 50-proz. Essigsäure, Aceton, absolutem Alkohol, Benzol, Tetralin, Dekalin, Hexalinacetat oder Essigester, hingegen schwer löslich in Petroläther. Sie krystallisiert aus Essigsäure mit einer Molekel Hydratwasser in glänzenden, rhombenförmigen, an der Luft verwitternden Täfelchen, aus Benzol oder Petroläther in kurzen, dicken Prismen. Von kalter konz. Schwefelsäure wird sie nur schwer aufgenommen, beim Erwärmen geht sie mit orangeroter Farbe in Lösung. Die wasserfreie Säure schmilzt bei 126—128°, erweicht aber schon mehrere Grade vorher.

0,5017 gr der wasserhaltigen Säure verloren im Vakuum über Natronkalk 0,0246 gr an Gewicht.



Analysen der vakuumtrockenen Verbindung:

| | | | | | |
|--|------------------|---------------------|-----------------------------|------------------|----------------------------|
| I | 0,1768 gr Subst. | gaben | 0,4858 gr CO ₂ | und | 0,0833 gr H ₂ O |
| II | 0,1847 gr Subst. | gaben | 0,5079 gr CO ₂ | und | 0,0844 gr H ₂ O |
| III | 0,3310 gr Subst. | gaben | 0,9092 gr CO ₂ | und | 0,1488 gr H ₂ O |
| IV | 0,2176 gr Subst. | gaben | 0,1552 gr BaSO ₄ | (nach | Brügelmann) ³) |
| $\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{S}$ | Ber. C | 75,00 | H | 5,00 | S 10,00% |
| | Gef. „ | 74,95; 75,00; 74,91 | „ | 5,23; 5,11; 5,03 | „ 9,80% |

¹) Diese Säure, sowie das analoge Produkt aus *p*-Tolylmercaptan hatte ich (aus Benzilsäure) bereits mit Herrn *Kuba* dargestellt. Vgl. dessen zitierte Diss. *Bistrzycki*.

²) Alle unsere im folgenden gemachten Löslichkeitsangaben beziehen sich auf das siedende Lösungsmittel, wenn nichts anderes gesagt wird.

³) Z. anal. Ch. **15**, 1 (1876) und **16**, 1 (1877).

Um sicher zu sein, dass keine disulfidartige Verbindung vorliegt, wurde eine kryoskopische Melokulargewichtsbestimmung nach *Beckmann* ausgeführt:

0,1907 gr Subst. in 20,840 gr Benzol ($K = 49,00$) ergaben eine Depression von $1,236^\circ$
 $C_{20}H_{16}O_2S$ Ber. $M = 320$ Gef. $M = 324$

Die gleiche Säure erhielten wir, als eine benzolische Lösung von 5 gr Diphenyl-chloressigsäure¹⁾ (1 Mol.) und 2,2 gr Thiophenol (1 Mol.) etwa 2 Stunden gekocht wurde, bis die Chlorwasserstoffentwicklung aufgehört hatte. Dann wurde die Lösung mit lauer (40°), etwa 5-proz. Sodalösung mehrmals ausgeschüttelt und die alkalische Schicht nachher mit verdünnter Salzsäure angesäuert. Die nach einigem Stehen sich abscheidende Säure wurde auf Ton getrocknet und aus 50-proz. Essigsäure kristallisiert. Sie wies dann sowohl die gleichen Löslichkeitsverhältnisse, wie auch denselben Schmelzpunkt auf wie die Säure aus Benzilsäure. Auch eine Mischung beider Präparate zeigte den gleichen Schmelzpunkt.

Natriumsalz. Löst man die Säure in einer möglichst geringen Menge warmer verdünnter Sodalösung, so kristallisiert das Natriumsalz beim Erkalten in silberglänzenden Blättchen aus, die sich durch ihre Schwerlöslichkeit in kaltem Wasser auszeichnen. Sie enthalten Krystallwasser, da sie an der Luft verwittern.

0,1866 gr vakuumtrockenes Salz gaben 0,0381 gr Na_2SO_4
 $C_{20}H_{15}O_2SNa$ Ber. Na 6,74 Gef. Na 6,62%

Bemerkenswert ist, dass dieses Salz, abweichend von den meisten organischen Salzen, einen scharfen, konstanten Schmelzpunkt hat, der bei 205° liegt.

In analoger Weise lassen sich auch das Kalium- sowie das Ammoniumsalz darstellen, die gleichfalls in kaltem Wasser schwer lösliche Blättchen bilden.

Bariumsalz. Aus der heissen Lösung der Säure in verdünntem Ammoniakwasser fällt auf Zusatz von Bariumchlorid ein farbloser, flockiger Niederschlag aus, der das neutrale Bariumsalz vorstellt. Er ist auch in warmem Wasser nur wenig löslich.

0,1924 gr der vakuumtrockenen Subst. gaben 0,0570 gr $BaSO_4$
 $(C_{20}H_{15}O_2S)_2Ba$ Ber. Ba 17,68% Gef. Ba 17,44%

Kohlenoxydabspaltung. Löst man die eingangs erwähnte p-Methylmercapto-triphenyl-essigsäure in konz. Schwefelsäure ($D = 1,84$), so spaltet sie schon bei gewöhnlicher Temperatur fast quantitativ Kohlenoxyd ab²⁾; die Thiobenzilsäure liefert dagegen selbst beim Erwärmen mit der konz. Schwefelsäure nur die semimolekulare Menge Kohlenoxyd³⁾. Wird der vorliegende Phenyläther der Thiobenzilsäure nach der von *Bistrzycki* und *v. Siemiradzki*⁴⁾ ausgearbeiteten Methode einer quantitativen Entcarbonylierung unterworfen, so erhält man noch weniger Kohlenoxyd.

0,2118 gr Subst. gaben 6,7 cm³ feuchtes CO bei 17° und 711 mm
 $C_{20}H_{16}O_2S-CO$ Ber. CO 8,75% Gef. CO 3,43%

¹⁾ *Bistrzycki* und *Herbst*, Ber. **36**, 145 (1903).

²⁾ *Bistrzycki* und *Kuba*, Helv. **4**, 972 (1921).

³⁾ *Becker* und *Bistrzycki*, B. **47**, 3153 (1914).

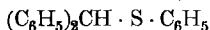
⁴⁾ B. **39**, 53 (1906).

Die Reaktion tritt schon bei gewöhnlicher Temperatur ein und ist nach etwa 3 Stunden beendet. Von Anfang an entwickelt sich aber neben dem Kohlenoxyd auch Schwefeldioxyd. Die in der roten schwefelsauren Lösung hinterbleibenden Produkte liessen sich bisher leider nicht fassen.

Viel glatter verläuft dagegen die

Abspaltung von Kohlendioxyd mittels Pyridin.

Benzhydryl-phenyl-thioäther oder S-(Benzhydryl)-thiophenol.



Beim Kochen einer Lösung von 4 gr α -(Phenylmercapto)-diphenyl-essigsäure in 2,5—3 cm³ Pyridin tritt sogleich eine ziemlich energische Kohlendioxydentwicklung ein. Ist sie vorüber, so erhitzt man die Lösung noch 10—15 Min. zum schwachen Sieden. Beim Erkalten scheidet sich der entstandene Methankörper aus. Die Mutterlauge wird abgesaugt, der Rückstand mit schwach erwärmter Sodalösung zerrieben, auf Ton getrocknet und aus Eisessig krystallisiert. Ausbeute etwa 2 gr (rein). Feine, farblose, dicht verfilzte Nadelchen, die von 76° an erweichen und bei 78,5° schmelzen.

0,1702 gr vakuumtrockene Subst. gaben 0,5144 gr CO₂ und 0,0894 gr H₂O

0,1416 gr vakuumtrockene Subst. gaben nach *Carius* 0,1214 gr BaSO₄

C₁₉H₁₆S Ber. C 82,61 H 5,80 S 11,59%

Gef. „ 82,43 „ 5,88 „ 11,77%

Die Verbindung ist schon in der Kälte leicht löslich in Benzol, Eisessig oder Äther, ziemlich leicht in Petroläther, mässig in Alkohol. Von kalter konz. Schwefelsäure wird sie nur schwer aufgenommen mit etwas grünstichiger gelber Farbe, die allmählich in Orange übergeht. Beim Erwärmen wird die trübe Lösung rotbraun.

Oxydation.

In der Absicht, die α -(Phenylmercapto)-diphenyl-essigsäure in ein Sulfon überzuführen, wurde ihre Lösung in Eisessig unter Zusatz von Chromsäure-anhydrid¹⁾ allmählich bis zum Sieden erhitzt und einige Minuten im Kochen erhalten. Das durch Eingiessen in Wasser isolierte Produkt war nach der Krystallisation aus Eisessig + Wasser unlöslich in Soda und schwefelfrei; es schmolz bei 48—49° und erwies sich als Benzophenon.

0,1776 gr Subst. gaben 0,5586 gr CO₂ und 0,0930 gr H₂O

C₁₃H₁₀O Ber. C 85,70% H 5,50%

Gef. „ 85,78% „ 5,86%

Chromtrioxyd hatte also zu energisch gewirkt.

Beim Erwärmen einer soda-alkalischen Lösung der Säure mit Kaliumpermanganat²⁾ wurde ein Produkt erhalten, das anscheinend ein Sulfon war, jedoch in so geringer Ausbeute und so stark verunreinigt, dass auf die Gewinnung grösserer Mengen auf diesem Wege verzichtet werden musste.

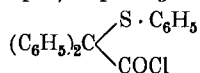
¹⁾ Vgl. *Bistrzycki* und *Brenken*, *Helv.* **3**, 452 (1920).

²⁾ Vgl. *Bistrzycki* und *Kuba*, *Helv.* **4**, 975 (1921).

Bekanntlich geht die sogenannte Phenyl-thioglykolsäure (α -[Phenylmercapto]-essigsäure) bei Gegenwart saurer Kondensationsmittel unter intramolekularer Wasserabspaltung in 3-Oxy-thionaphten über.

Verschiedene Versuche¹⁾, die α -(Phenylmercapto)-diphenyl-essigsäure in analoger Weise direkt zu anhydrieren, schlugen fehl; dagegen führte der Umweg über das entsprechende Acylchlorid zum Ziele.

α -(Phenylmercapto)-diphenyl-acetylchlorid.

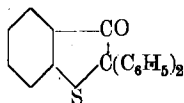


Ein Gemisch von 3,2 gr wasserfreier Säure, 2,1 gr gepulvertem Phosphorpentachlorid und 10 cm³ Phosphoroxychlorid wird 20 Minuten in ganz gelindem Sieden erhalten. Die erkaltete, tief rot gefärbte Lösung liefert beim Aufgiessen auf zerstoßenes Eis ein Öl, das nach wiederholtem Zerreiben mit Eiswasser im Verlaufe einiger Stunden zu einer weissen, krystallinischen Masse erstarrt. Man presst sie ohne Verzug auf porösem Ton ab und trocknet sie sofort im Vakuum über Natronkalk. Das so erhaltene Acylchlorid liess sich, wie zu erwarten, nicht ohne Zersetzung krystallisieren; doch gelang es schliesslich, ein krystallinisches Rohprodukt vom Smp. 45—50° nahezu analysenrein zu erhalten.

0,2018 gr Subst. gaben 0,0818 gr AgCl
 $\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{OSCl}$ Ber. Cl 10,35% Gef. Cl 10,03%

Das Chlorid ist in den meisten organischen Lösungsmitteln leicht löslich, weniger leicht in Chloroform.

2,2-Diphenyl-3-oxo-thionaphten-2,3-dihydrid.



Erhitzt man eine innige Mischung von 2 gr des Acylchlorides mit 4 gr entwässertem Zinkchlorid in einem Reagensglas im Badbecher²⁾, so beginnt die Mischung bei etwa 90° sich blutrot zu färben und bald darauf stürmisch Chlorwasserstoff abzuspalten. Bei etwa 110° ist die Masse vollkommen geschmolzen. Hat die Gasentwicklung nachgelassen, so erhitzt man noch schnell auf 150°, lässt die Schmelze dann erkalten, kocht sie mit Wasser aus, filtriert und krystallisiert den gelbbraunen Rückstand aus Eisessig unter Zusatz von Tierkohle. Ausbeute 80% der Theorie. Farblose, mikroskopische, oft zu konzentrischen Aggregaten vereinigte flache Prismen. Leicht löslich in Eisessig oder Benzol, mässig in Ligroin, ziemlich schwer löslich in Äther oder Alkohol. Von

¹⁾ Vgl. *Josef Risi*, Diss. S. 22 ff., Freiburg (Schweiz) 1925. (Druckort: Weida in Thüringen.)

²⁾ Auf diesen sehr nützlichen kleinen Apparat (*Bistrzycki*, Ch. Z. 48, 74 (1924)), der sich seit 25 Jahren aufs beste bewährt hat, sei auch an dieser Stelle hingewiesen.

konz. Schwefelsäure werden sie selbst beim Erwärmen nur schwer aufgenommen unter leichter Rosafärbung. Smp. 145—146°.

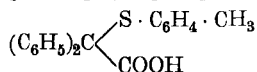
0,2730 gr Subst. gaben 0,7930 gr CO₂ und 0,1216 gr H₂O

C₂₀H₁₄OS Ber. C 79,47 H 4,64%
Gef. „ 79,22 „ 4,98%

Das vorliegende Thionaphenderivat erwies sich beständig gegen kochende Ätzalkalilaugen, sowie gegen eine siedende alkoholische Lösung von Natriumäthylat.

Benzilsäure und p-Thiokresol.

α-(4-Tolylmercapto)-diphenyl-essigsäure



Ganz analog wie das Thiophenol lässt sich auch das p-Thiokresol mit Benzilsäure paaren. Das Rohprodukt, dessen Ausbeute etwa 90% der theoretischen betrug, krystallisiert aus Methylalkohol + Wasser in grossen, körnigen, rhomboedrischen Krystallen, die bei 155° schmelzen, jedoch schon bei 135° zu sintern beginnen. Dieser unscharfe Schmelzpunkt blieb auch bei Anwendung anderer Krystallisationsmittel ganz unverändert.

0,1795 gr Subst. gaben 0,4956 gr CO₂ und 0,0894 gr H₂O

C₂₁H₁₈O₂S Ber. C 75,44 H 5,43%
Gef. „ 75,30 „ 5,50%

Die Alkalisalze auch dieser Säure sind — gleich denen der Säure aus dem Thiophenol — in kaltem Wasser sehr schwer löslich. Sie krystallisieren in farblosen, schillernden Blättchen aus den heissen, verdünnten Lösungen der Säure in den Alkalicarbonaten.

Bei der quantitativen Kohlenoxydabspaltung (vgl. oben) löste sich die Säure in der konz. Schwefelsäure mit braunroter Farbe, indem die Entwicklung von Kohlenoxyd (wiederum gemischt mit Schwefeldioxyd) schon bei Zimmertemperatur begann. Zwischen 60 und 70° wurde die Hauptmenge des Gases abgespalten, bei 80° hörte die Entwicklung fast auf. Endtemperatur 150°.

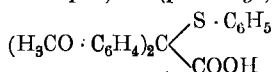
0,3980 gr Subst. gaben 9,0 cm³ feuchtes CO bei 20° und 710 mm

C₂₁H₁₈O₂S - CO Ber. CO 8,38% Gef. CO 2,43%

Die hinterbleibende schwefelsaure Lösung ergab beim Eingiessen in Wasser keinen Niederschlag (vermutlich infolge von Sulfonierung).

Anisilsäure und Thiophenol.

α-(Phenylmercapto)-di-(*p*-anisyl)-essigsäure.



Ganz analog wie die Benzilsäure kann auf Thiophenol auch die Anisilsäure einwirken, für deren Darstellung *M. R. Schöller*¹⁾ unter der Leitung *Staudingers* eine gute Vorschrift ausgearbeitet hat.

Zur Verwendung gelangten 5,8 gr Anisilsäure (1 Mol.), 2,2 gr Thiophenol (1 Mol.), 30 cm³ Eisessig und 10 cm³ konz. Schwefelsäure. Die Reaktion wurde genau so geleitet wie für die Darstellung des analogen Benzilsäurederivates (siehe oben). Hat sich das ölige Reaktionsprodukt

¹⁾ *M. R. Schöller*, Diss. S. 50, Freiburg (Schweiz) 1913. Vgl. dazu *Jabłoński*, Diss. S. 19, Freiburg (Schweiz) 1918.

an der Oberfläche des Gemisches angesammelt, so lässt man dieses noch eine halbe Stunde stehen und giesst es dann in kaltes Wasser, in welchem das Öl nach einigem Umrühren krystallinisch erstarrt. Das Produkt wiegt, nachdem es in warmer 3-proz. Sodalösung aufgenommen und mit verdünnter Salzsäure wieder ausgefüllt worden ist, 6 gr (75% der Theorie). Es krystallisiert aus Eisessig oder Alkohol, in denen es leicht löslich ist, in kleinen, farblosen Blättchen; schwer löslich in Ligroin. Die Verbindung zersetzt sich bei 106—107°, erweicht jedoch schon einige Grade vorher, wahrscheinlich infolge beginnender Abspaltung von Kohlendioxyd.

0,1728 gr vakuumtrockene Subst. gaben 0,4384 gr CO₂ und 0,0822 gr H₂O

C₂₂H₃₀H₄S Ber. C 69,47 H 5,26%

Gef. „ 69,19 „ 5,32%

Löst man eine Spur der Verbindung in kalter konz. Schwefelsäure, so erhält man eine tief orange-braune, stark violettstichige Lösung; bei weiterem Zusatz von Schwefelsäure geht die Farbe in ein reines Violett über.

Das Bariumsalz wurde wie das oben beschriebene als weisser Niederschlag erhalten.

0,1866 gr vakuumtrockene Subst. gaben 0,0490 gr BaSO₄

(C₂₂H₁₀O₄S)₂Ba Ber. Ba 15,34 Gef. Ba 15,46%

4,4'-Dimethoxy-benzhydryl-phenyl-thioäther oder *S-(4,4'-Dimethoxy-benzhydryl)-thiophenol*.

(H₃C · O · C₆H₄)₂CH · S · C₆H₅

Die eben beschriebene Säure spaltet nicht nur beim Erhitzen mit Pyridin Kohlendioxyd ab, sondern schon, wenn sie für sich im Badbecher auf 130—140° 10—15 Min. lang erhitzt wird. Die erkaltete Schmelze wird durch Zerreiben mit 3-proz. Sodalösung gereinigt und aus Eisessig krystallisiert. Farblose, mikroskopische, dicht verfilzte, feine Nadelchen, leicht löslich in Benzol, Ligroin, Äther, Alkohol oder Eisessig. Sie werden von kalter konz. Schwefelsäure mit rosa-orange Farbe gelöst, beim Erwärmen nimmt die Lösung einen bräunlichen Ton an. Smp. 50,5—51,5°.

0,1924 gr vakuumtrockene Subst. gaben 0,5286 gr CO₂ und 0,1046 gr H₂O

C₂₁H₂₀O₂S Ber. C 75,00 H 5,95%

Gef. „ 74,93 „ 6,08%

Die auffallende Leichtigkeit, mit der das alkoholische Hydroxyl der Benzilsäure auf das Thiophenol unter Thioätherbildung reagiert hatte, legte die Frage nahe, ob auch andere Alkoholsäuren unter denselben oder ähnlichen Bedingungen zu der gleichen Reaktion befähigt wären¹⁾.

¹⁾ Genauere Angaben über die in diesem Abschnitt besprochenen Versuche finden sich in der bereits genannten Diss. von J. Risi.

Bei der zunächst untersuchten Mandelsäure war der Befund ein negativer. Das Thiophenol wurde vielmehr zu Diphenyldisulfid oxydiert. Wurde die Säure mit dem Thiophenol unter Zusatz von entwässertem Zinkchlorid (ohne Lösungsmittel) im Badbecher erhitzt, so entwickelte sich bei 110—120° stürmisch Kohlendioxyd; der Rückstand ergab bei der Destillation im Vakuum wiederum Diphenyldisulfid neben einer kleinen Menge Dibenzyl.

Auch die aliphatischen Analoga der Benzilsäure und der Mandelsäure, die α -Oxy-isobuttersäure, bezw. die Milchsäure wirkten in Eisessig bei Zusatz von konz. Schwefelsäure auf das Thiophenol nicht ein, das abermals zu Diphenyldisulfid oxydiert wurde.

Die Thioätherbildung aus Benzilsäure und Thiophenol scheint also eine nur auf diese Säure (und wohl auch ähnliche Diarylglykolsäuren) beschränkte Reaktion zu sein. Das tertiäre Hydroxyl der Benzilsäure ist anscheinend noch weniger fest an das Zentral-Kohlenstoffatom gebunden, als das der α -Oxy-isobuttersäure. Die grossen Phenylgruppen dürften einen grösseren Valenzbetrag des Zentral-Kohlenstoffatoms beanspruchen, als die kleinen Methylgruppen, so dass in der Benzilsäure für die Bindung des Hydroxyls und des Carboxyls ein kleinerer Valenzbetrag übrig bleibt und diese Gruppen somit leichter beweglich werden.

Natürlich erhob sich nun die Frage: Bestehen ähnliche Unterschiede auch zwischen der Diphenyl-chloressigsäure und andern Halogen-carbonsäuren?

Aus α -Brom-isobuttersäure (sowie aus ihrem Methyl- oder Äthylester) und Thiophenol liess sich kein Thioäther gewinnen. Es spaltete sich zwar reichlich Bromwasserstoff ab, doch konnte aus dem Reaktionsgemisch nur Diphenyldisulfid isoliert werden, dessen Vorliegen bei dieser Gelegenheit auch durch Analysen bestätigt wurde.

0,1675 gr Subst. gaben 0,4076 gr CO₂ und 0,0754 gr H₂O

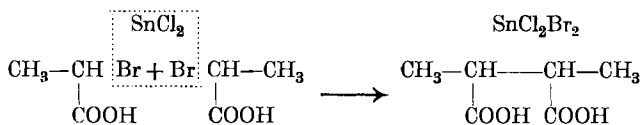
0,1616 gr Subst. gaben nach *Carius* (10 Std. bei 320°) 0,3450 gr BaSO₄

C₁₂H₁₀S₂ Ber. C 66,05 H 4,58 S 29,35%

Gef. „ 66,36 „ 5,06 „ 29,32%

α -Brom-propionsäure ergab in Eisessig-Schwefelsäure das gleiche Resultat. Abweichend war der Befund, als die Säure mit Thiophenol und Zinntetrachlorid in benzolischer Lösung erhitzt wurde. Dass dabei reichlich Diphenyldisulfid gebildet werden würde, war vorauszusehen und auch tatsächlich der Fall. Aber man wollte feststellen, ob vielleicht letzteres unter der Einwirkung des Tetrachlorid-Überschusses eine Kernkondensation eingehen würde. In der Tat war dem erhaltenen Disulfid eine kleine Menge eines andern neutralen Produktes beigemischt, das durch heisses Wasser in eine Säure verwandelt wurde, und auf diesem Wege vom Disulfid getrennt werden konnte. Diese Säure wurde als α , β -Dimethyl-bernsteinsäure vom Smp. 122—123° identifiziert. Das neutrale Produkt, aus dem sie entstanden war, war höchst wahr-

scheinlich ihr Anhydrid. Man kann sich den Verlauf der Reaktion verschieden vorstellen, z. B. so, dass das Tetrachlorid zunächst 2 Chloratome an das Thiophenol zur Disulfidbildung abgab und dass dann das so entstandene Zinndichlorid zwei Molekeln Brom-propionsäure das Brom entzog, wobei sich die Reste der Säuremolekeln vereinigten:



Ähnliche Synthesen sind schon öfters beobachtet worden, zuletzt im hiesigen Laboratorium von *Wirth*¹⁾.

β -Chlor- oder β -Jod-propionsäure, bezw. ihre Äthylester gaben mit Thiophenol auch keinen Thioäther, sondern nur Diphenyl-disulfid.

Schliesslich wurde auch noch die Brom-malonsäure, sowie ihr Äthylester in Arbeit genommen. Beim Erhitzen mit Thiophenol für sich oder in benzolischer Lösung liessen sie Bromwasserstoff stürmisch entweichen. Der Rückstand erwies sich auch in diesem Falle als hauptsächlich aus Diphenyl-disulfid bestehend. Daneben war in geringer Menge Bernsteinsäure-anhydrid entstanden (Smp. 119°), wahrscheinlich in ähnlicher Weise wie das Dimethyl-bernsteinsäure-anhydrid aus α -Brom-propionsäure.

Von allen untersuchten Halogencarbonsäuren ist also nur die Diphenyl-chloressigsäure dazu befähigt, mit Thiophenol einen Thioäther zu bilden.

Freiburg im Ue., I. chem. Laboratorium der Universität.

Der Einfluss von Phosphoroxychlorid auf die katalytische Reduktion der Säurechloride

von **Fritz Zetzsche** und **Olga Arnd**.

(15. VIII. 25.)

Busch und *Stöve*²⁾ haben vermutet, dass Phosphoroxychlorid ein Katalysatorgift sei, während *Rosenmund* und *Zetzsche*³⁾ seinerzeit berichteten, dass ein versehentlich schlecht gereinigtes Stearylchlorid, das noch nachweisbare Mengen Phosphoroxychlorid enthielt, bei der Reduktion zum Aldehyd nach der von ihnen beschriebenen Methode⁴⁾ gute Ausbeute an Stearylaldehyd gegeben habe. Im Laufe weiterer

¹⁾ Diss. S. 38—42, Freiburg (Schweiz) 1924. Druckort: Weida (Thüringen).

²⁾ B. **49**, 1071 (1916).

³⁾ B. **51**, 589 (1918).

⁴⁾ loc. cit.; B. **54**, 432 (1921).

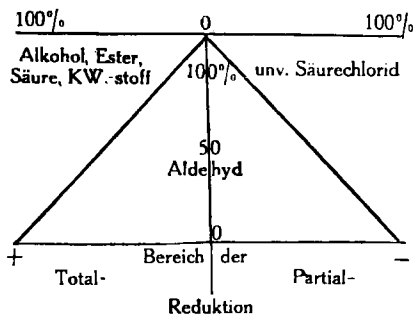
Arbeiten zeigte es sich wiederholt, dass zwar die Reduktion eines noch oxychloridhaltigen Säurechlorids glatt vonstatten geht, dass jedoch, wie an den schwankenden Aldehydwerten zu erkennen war, die Reduktion dabei beeinflusst werden musste. Als Beispiel sei die Reduktion eines stark mit Oxychlorid behafteten Terephtalychlorids angeführt:

1. Angew.: 1 gr Terephtalychlorid, 10 cm³ + 64,3 Xylol¹⁾, 0,1 gr 2,5-proz. Palladiumkieselgur-Katalysator. Temp. 150°. Dauer 3 St. Ausbeute an Terephtaldehyd-bis-phenylhydrazon 0,2 gr = 11,7%.

2. Dasselbe Terephtalychlorid ergab nach längerem Lagern über Kaliumhydroxyd bis zum Verschwinden des Oxychlorids unter denselben Bedingungen wie bei 1 : 1,1 gr Bisphenylhydrazon = 64,7% bei einer Reaktionsdauer von 4½ St.

Aus den beiden Versuchen geht hervor, dass die Gegenwart von Phosphoroxchlorid die Aldehydausbeute herabdrückt. Dieses Ergebnis wird jedoch nicht durch eine Vergiftung bedingt, wie aus der gegen Versuch 2 gekürzten Reaktionsdauer und dem Fehlen von unverändertem Säurechlorid hervorgeht. Versuch 2 ist nichts anderes als eine Wiederholung der Einstellung des Xyloltiters. Die längere Versuchsdauer ist durch die geringere Katalysator- und Säurechlorid-Konzentration bedingt. Diese Versuche schienen gleichzeitig die Auffassung zu bestätigen, dass Phosphoroxchlorid kein Katalysatorgift sei. Tatsächlich sagen aber die bisherigen Beobachtungen wenig darüber aus. Die Reaktion wird unter den angegebenen Bedingungen nur im Anfang bei Gegenwart des Oxychlorids ausgeführt; nach einiger Zeit wird das gesamte Oxychlorid, das bei 110° siedet, bei der Reaktionstemperatur von 148°, das System verlassen haben. Die Reaktion musste deshalb

¹⁾ Zur Bezeichnung + 64 Xylol sei folgendes bemerkt: Da die Benzolkohlenwasserstoffe je nach ihrem Reinheitsgrade verschiedene Aldehydwerte geben, empfiehlt es sich, um reproduzierbare Werte zu erhalten und um festzustellen, ob und welche Mengen Regulator anzuwenden sind, den „Aldehydtiter“ einzustellen. Der Titer besagt, dass das fragliche Lösungsmittel bei der Reduktion von 2 gr Benzoylchlorid mit 0,2 gr 2,5-proz. Palladiumkieselgur bei Siedetemperatur und einer Wasserstoffgeschwindigkeit von 5 l in der Stunde in 3½ Stunden x% Benzaldehyd, bestimmt als Phenylhydrazon, gegeben hat. Die Vorzeichen + bzw. - sollen den besonderen Wirkungsgrad des Lösungsmittels anzeigen. Zu ihrer Erklärung diene folgende Figur:



Das Vorzeichen + bedeutet also, dass das Benzoylchlorid unter Normalbedingungen vollständig reduziert, d. h. dass alles Chlor als Chlorwasserstoff abgespalten wurde, das Vorzeichen -, dass noch unverändertes Säurechlorid zugeben war. Die Genauigkeit der Einstellung schwankt innerhalb 1%. Vgl. auch die Schlussfussnote.

bei dauernder Gegenwart von Oxychlorid durchgeführt werden. Zu diesem Zwecke wurden 10 gr Benzoylchlorid, 1 gr Katalysator und 30 cm³ + 64 Xylol in das Reaktionsgefäß gegeben, an dessen Einleitungsrohr ein mit Phosphoroxychlorid beschickter Kaliapparat vorgeschaltet war. Durch Erwärmung mit Hilfe eines Bades von 60° wurde eine genügende Verdunstung des Oxychlorids durch den hindurchgehenden Wasserstoff bewirkt. Die Temperatur des Reaktionsgefäßes wurde auf 115° eingestellt. Durch Zurückwägen des Kaliapparates nach achtstündiger Versuchsdauer wurde das in einer Sekunde durch den Reaktionsraum hindurchgegangene Oxychlorid bestimmt und zu 0,5 mgr gefunden. Die Aufarbeitung des Versuchs ergab Spuren freier Säure, gar keinen Aldehyd; während durch Verseifung des Benzoylchlorids 8,6 gr Benzoesäure = 98,8% der Theorie gefunden wurden. Ein weiterer Versuch wurde in 30 cm³ Phosphoroxychlorid als Lösungsmittel bei 120° Badtemp. am eingeschliffenen Rückflusskühler mit demselben Ergebnis durchgeführt. Das gesamte Benzoylchlorid konnte nach der Verseifung als Benzoesäure erhalten werden.

Durch diese Versuche dürfte bewiesen sein, dass Phosphoroxychlorid selbst bei niederer Konzentration ein Kontaktgift ist. Seine Wirkungsweise, die sich im Versuch 1 durch den niedrigen Aldehydwert kennzeichnete, muss sekundärer Natur sein. Das Aufhören seiner hemmenden Wirkung wird mit seinem Verschwinden aus dem Reaktionsraum einsetzen, das bei seinem niedrigen Siedepunkte in siedendem Xylol so rasch erfolgt, dass eine Verlängerung der Reaktionsdauer bei den verhältnismässig geringen Phosphoroxychlorid-Konzentrationen, wie sie durch nicht ganz gereinigte Präparate bedingt werden, nicht auffällig wird. Meistens wird sich sogar eine Beschleunigung beobachten lassen.

Nachstehend seien einige Versuche aufgeführt, die mit steigender Phosphoroxychlorid-Konzentration ausgeführt wurden, um die durch den sekundären Einfluss des Oxychlorids bewirkten qualitativen und quantitativen Veränderungen feststellen zu können¹⁾.

Angewendet je: 10 cm³ + 64 Xylol, 2 gr Benzoylchlorid, 0,2 gr Katalysator. Temp. ½ St. auf 105°, dann bis zum Aufhören der Chlorwasserstoffentwicklung 140°. Die Aufarbeitung erfolgte nach B. 54, 642 (1921).

| POCl ₃ mg | Dauer | Gef.: % Aldehyd | Ester | Säure ²⁾ | nicht flüchtige Kohlenwasserstoffe |
|-------------------------|-------|--------------------|-------|---------------------|---------------------------------------|
| — | 2¾ | 64,3 | 18 | 3,7 | 8 |
| 17 | 2¾ | 58 | 25 | 5,3 | 11 |
| 34 | 2½ | 40 | 33 | 12 | 14 |
| 170 | 3½ | 8 | 44 | 23 | 21 |
| 340 | 3½ | 1 | 42 | 28 | 23 |
| 1700 | 4½ | — | 31 | 42 | 26 |

¹⁾ Als Reduktionsprodukte können auftreten (*Rosenmund* und Mitarbeiter, loc. cit.): Aldehyd, Alkohol, Ester, Säure, Äther, flüchtige und nicht flüchtige Kohlenwasserstoffe.

²⁾ Die Säurewerte sind auf gespaltenen Ester umgerechnet.

Es ist aus dieser Versuchsreihe ersichtlich, dass mit steigender Phosphoroxychlorid-Konzentration die Aldehydbildung zugunsten der Esterbildung und schliesslich zugunsten der Esterspaltung unterdrückt wird, während die Kohlenwasserstoffbildung nur mässig, aber zugunsten der nichtflüchtigen Körper gefördert wird. Vergleicht man diese Werte mit denen, wie sie für das unbeeinflusste System gefunden wurden¹⁾, so sieht man eine weitgehende Annäherung, die durch die sekundäre Wirkung des Oxychlorids bedingt wurde. Das Phosphoroxychlorid kann demnach die Wirkung der Regulatoren weitgehend aufheben, ohne dass es jedoch zur völligen Ausschaltung dieser kommen muss, da dann hauptsächlich Kohlenwasserstoffe auftreten müssten. Derselbe „Entgiftungseffekt“ kann auch durch längere Einwirkung kleinerer Mengen Oxychlorid erreicht werden, wie aus folgender Versuchsreihe ersichtlich ist:

Angewendet: je 10 gr Benzoylchlorid, 30 cm³ + 64 Xylol, 1 gr Katalysator, 340 mgr Phosphoroxychlorid.

| erhitzt auf 105° Stunden: | dann auf 148° | gef.: % Aldehyd | Ester | Säure | nicht flüchtige Kohlenwasserstoffe |
|------------------------------|------------------|--------------------|-------|-------|---------------------------------------|
| ¼ | | 54 | 20 | 4 | 15 |
| ½ | | 25 | 31 | 18 | 22 |
| 1 | | 3 | 28 | 39 | 29 |
| 1½ | | — | 24 | 45 | 31 |

Diese beiden Versuchsreihen zeigen weiter, dass zur Unterdrückung der Aldehydbildung entweder verhältnismässig grosse Oxychloridmengen oder eine längere Einwirkungsdauer nötig ist. Diese Tatsachen scheinen uns dafür zu sprechen, dass die sekundäre Wirkung in einer chemischen Veränderung der vorhandenen Regulatoren beruht. Ob diese nun in solche übergeführt werden, die die Esterbildung begünstigen — Überführung der Aldehyd- in Esterregulatoren —, oder in solche, die jede Wirksamkeit verlieren — Überführung in Neutralkörper —, und ob im letzteren Fall aus den anderen Substraten mit Hilfe des Oxychlorids neue Regulatoren gebildet werden, sollte sich bei Verwendung von + 0 Xylol entscheiden lassen, das ja keine Aldehydregulatoren enthält.

Angewendet: 10 gr Benzoylchlorid, 30 cm³ + 0 Xylol, 1 gr Katalysator, 340 mgr Phosphoroxychlorid, 1 St. auf 105°, dann 148°. Die eingeklammerten Zahlen geben die Werte für den Kontrollversuch ohne Oxychlorid.

Dauer: St. 3 (5), Aldehyd: 0 (0), Säure: 51 (12), Ester: 10 (16), Kohlenwasserstoffe: 40 (36 + 36 flüchtige).

Angewendet: 30 cm³ + 2 Xylol, sonst wie vorstehend.

Dauer: 3 (5), Aldehyd: 0 (2), Säure: 47 (Spur), Ester: 11 (18), Kohlenwasserstoffe: 40 (37 + 43 flüchtige).

¹⁾ K. W. Rosenmund und P. Heise, B. 54, 643 (1921).

Diese beiden Versuchsreihen geben als auffälligstes Ergebnis die Verschiebung der Kohlenwasserstoff- zur Säurebildung, verbunden mit dem völligen Ausfallen der Bildung flüchtiger Kohlenwasserstoffe, eine Erscheinung, die bisher stets als Folge der Oxychlorideinwirkung beobachtet werden konnte. Bemerkenswert bleibt auch die Verkürzung der Reaktionsdauer. Die Versuche zeigen jedenfalls, dass aus den Substraten Esterregulatoren neu gebildet werden müssen. Welches der Substrate hierfür in Frage kommt, ist vorläufig schwer zu entscheiden. Nur soviel liess sich nachweisen, dass der Katalysator nicht verändert wird, indem der bei diesen Versuchen benützte Katalysator bei der nachherigen Einstellung von + 64 Xylol, sowie von + 2 Xylol unveränderte Werte gab.

Nach Sicherstellung der doppelten Wirkungsweise des Phosphoroxychlorids blieb noch die Frage zu beantworten, ob es unter allen Umständen als Kontaktgift wirkt. Da eine chemische Veränderung des Katalysators durch Phosphoroxychlorid nicht bewirkt wird, so muss es durch Bildung einer in Konkurrenz zu anderen Komponenten bevorzugten „Absorptionsverbindung“ vergiftend wirken. Es bleibt also vor allem noch der Geltungsbereich seiner Giftwirkung bei gesteigerter Temperatur und auf andere durch Palladium katalysierbare Reaktionen zu untersuchen.

Zu ersterer Feststellung wurde die Seite 593 beschriebene Apparatur bei höherer Temperatur benützt.

1. Angewendet: 10 gr Benzoylchlorid, 30 cm³ + 64 Xylol, 1 gr Katalysator, Temp. 145°, Sekundenkonzentration an Phosphoroxychlorid: 1,2 mgr, Dauer: 8 St., gefunden: Aldehyd: 0, Säure: Spur, Ester: 4%, Kohlenwasserstoffe: 7,5%, unverändertes Chlorid: 87%.

2. Angewendet: 10 gr Anisoylchlorid, 30 cm³ + 39 Tetralin, 1 gr Katalysator, Temp.: 200°, Sekundenkonzentration an Phosphoroxychlorid: 1,5 mgr, Dauer: 8 St., gefunden: Aldehyd: 0, Säure: 14, Ester: 40, Kohlenwasserstoffe: 20, unverändertes Chlorid: 25%.

Diese beiden Versuche zeigen, dass mit steigender Temp. der hemmende Einfluss des Oxychlorids nachlässt, aber noch 90° über seinem Siedepunkte recht erheblich ist.

Zur Prüfung der zweiten Frage wurde in derselben Anordnung versucht, Nitrobenzol und Zimtsäure zu reduzieren. In beiden Fällen ohne Erfolg, das Ausgangsmaterial konnte nach vierstündiger Versuchsdauer unverändert wiedererhalten werden.

Auf Grund des beigebrachten Beobachtungsmaterials kann Phosphoroxychlorid als Kontaktgift gelten, das Palladium unwirksam macht für den katalytischen Ersatz von Halogenen durch Wasserstoff, die Anlagerung von Wasserstoff und die Reduktion der Nitrogruppe.

Die Wirksamkeit des Phosphoroxychlorids nimmt mit steigender Temperatur ab.

Zu dieser Giftwirkung tritt eine andere Wirkung sekundärer Natur, dadurch dass durch Phosphoroxychlorid vorhandene Regulatoren in ihrer Wirkung verändert oder

auch neue Regulatoren gebildet werden, sodass durch Phosphoroxychlorid eine Reaktionsablenkung besonders zu Ungunsten der Aldehydbildung bewirkt wird.

Die Reaktionsablenkung zeigt sich erst nach Entfernung des Oxychlorids aus dem katalytischen System.

Für die Durchführung der Aldehydsynthese sind die als Ausgangsmaterial benötigten Säurechloride phosphoroxychloridfrei herzustellen¹⁾.

Bern, Institut für organische Chemie.

Beitrag zur Bildung von Phenolaten durch Metalle

von Fritz Zetzsche, Hugo Silbermann und Georg Vieli.

(15. VIII. 25.)

Den Ausgang der Phenolatdarstellung bilden meistens die Alkaliphenolate, die durch Einwirkung von Alkali oder Alkalimetallen auf Phenole erhalten werden. Die Phenolate anderer Metalle werden fast stets durch doppelte Umsetzung aus diesen Alkaliphenolaten erhalten. Einzig Phenol-aluminium ist durch Erhitzen von Phenol mit Aluminium gewonnen worden²⁾. Wir haben nun untersucht, ob auch andere Metalle — besonders in fein verteilter Form — Wasserstoffatome der Phenole direkt ersetzen können. Aus präparativen Gründen erschien uns, vor allem um hohe Temperaturen zu vermeiden, das Arbeiten in organischen Lösungsmitteln erwünscht. Einige orientierende Versuche in dieser Richtung zeigten bald, dass nur die sogenannten stark sauren Phenole genügende Reaktionsfähigkeit zeigten, von diesen haben wir besonders o-substituierte in den Kreis unserer Untersuchungen gezogen. Wir beobachteten dabei, dass dasselbe Lösungsmittel stark abweichende Resultate ergab. Die Annahme, dass die Temperatur allein dafür verantwortlich sei, musste bald fallen gelassen werden. Als Ursache dieses verschiedenen Verhaltens konnte schliesslich die Gegenwart von Wasser festgestellt werden. In nicht oder nur mangelhaft getrockneten Lösungsmitteln setzte die Reaktion oft stark exotherm ein, während absolut trockne Mittel auch bei Siedetemperatur jede Phenolatbildung vermissen liessen. Wir geben aus unsern diesbezüglichen Versuchen folgende Aufstellungen wieder:

¹⁾ Es sei hierzu bemerkt, dass die Bildung der verschiedenen Reduktionsstufen auch von der Natur des Säurechlorids oder vielmehr seines ersten Reduktionsproduktes, des Aldehyds, abhängt. Ist dieser schwer weiter reduzierbar, so wird die Bildung der aus ihm entstehenden Reduktionsprodukte: Alkohol, Ester, Äther usw. ebenfalls gering sein. Das einem solchen Aldehyd zugrunde liegende Säurechlorid wird demnach durch Regulatoren wenig beeinflusst, solange keine Vergiftung eintritt, d. h. es wird nur Aldehyd gebildet. Derartige Säurechloride sind z. B. das Triacetyl-galloylchlorid und das Stearylchlorid. (Vergl. *K/W. Rosenmund* und *E. Pfannkuch*, B. 55, 2360 (1922)).

²⁾ C. 1906, II, 114.

Lösungsmittel war Toluol. Als Phenol benützten wir 8-Oxychinolin, als Metall Magnesiumpulver. Um bestimmte Mengen Wasser hinzuzufügen zu können, was wegen der äusserst geringen Löslichkeit desselben in Toluol sehr schwierig ist, wurde es in Gestalt 96-proz. Alkohols hinzugegeben. Die Bestimmung des gebildeten Phenolates erfolgte durch Wägung des ausgeschiedenen Körpers plus des Restes unveränderten Magnesiums. Aus der Gewichtszunahme konnte dann für unsere Zwecke der Wert des gebildeten Phenolates genau genug berechnet werden.

Bedingungen: Je 0,1 gr Mg, 0,5 gr Oxychinolin, Dauer je 15 Min., theor. Ausbeute 0,538 gr. Gesamtvolumen stets 20,0 cm³

| | | | | | | | | | | |
|---------------------------------------|------|------|------|------|-------------|------|------|------|------|------|
| zugesetzte Menge Alk. cm ³ | 0,03 | 0,05 | 0,10 | 0,25 | 0,50 | 0,75 | 1,0 | 2,0 | 3,0 | 4,0 |
| erhaltene gr Salz | Spur | Spur | 0,29 | 0,36 | 0,40 | 0,39 | 0,38 | 0,17 | 0,07 | Spur |
| Ausbeute an Phenolat % | „ | „ | 53,9 | 66,9 | 74,3 | 72,4 | 70,0 | 31,6 | 13,0 | „ |

Hieraus ergibt sich — besonders bei der graphischen Darstellung — dass für die Phenolatbildung ein scharfes Optimum besteht. Durch weitere Variation ergab sich ferner, dass dieses stets bei der gleichen Alkoholkonzentration von 2,5% liegt. Noch schärfer trat das Optimum bei der Verwendung von Äthylalkohol als Lösungsmittel hervor, um diesen aber genügend verdünnen zu können, benützten wir statt des Oxychinolins den wasserlöslicheren Salicylaldehyd.

Bedingungen: Dauer je 15 Min., je 0,1 gr Mg, 0,5 gr Salicylaldehyd. Alkohol + Wasser + Aldehyd stets = 20,0 cm³, theor. Ausbeute: 0,548 gr Phenolat.

| | | | | | | | | | | | |
|----------------------------|------|------|------|------|------|-------------|------|------|------|------|------|
| Prozentgehalt des Alkohols | 99,5 | 96,0 | 90,0 | 80,0 | 75,0 | 72,0 | 70,0 | 65,0 | 60,0 | 55,0 | 45,3 |
| erhaltene gr Salz | — | 0,10 | 0,17 | 0,32 | 0,40 | 0,42 | 0,39 | 0,32 | 0,28 | 0,22 | 0,13 |
| Ausbeute an Phenolat % | — | 18,3 | 31,1 | 60,0 | 73,1 | 76,9 | 70,6 | 60,0 | 51,3 | 40,3 | 23,8 |

Besonders aus einer graphischen Darstellung ist klar ersichtlich, dass ein scharfes Optimum bei 72-proz. Alkohol liegt, das dem Monohydrat desselben entspricht. Für die Darstellung unserer Phenolate haben wir darum meistens 72-proz. Alkohol benützt. Dass auch andere Lösungsmittel geeignet sind, hat ja schon das Toluol gezeigt, doch lassen sich diese nur verwenden, wenn man ihnen Wasser direkt oder in Gestalt wässrigen Alkohols zuführt. Doch bleibt jedesmal das Optimum zu bestimmen. Bei lebhaft reagierenden Phenolen (8-Oxychinolin, Salicylaldehyd, o-Vanillin) liegt die präparativ günstigste Phenolkonzentration in 72-proz. Alkohol bei ca. 10%. Es wurde nach einigen Versuchen bald klar, dass der Bereich der Phenolatbildung auf diesem Wege viel enger gezogen ist, als der der doppelten Umsetzung. Die Reaktionsfähigkeit verschiedener Phenole gegenüber verschiedenen Metallen in 72-proz. Alkohol ist aus folgender Zusammenstellung ersichtlich.

| Es reagierten mit: | Mg | Zn | Fe | Cd | Ni | Co | Cu |
|---|----|----|----|----|----|----|----|
| 1. Salicylaldehyd | + | + | + | + | + | + | + |
| 2. o-Vanillin | + | + | + | | | + | + |
| 3. Salicylaldehyd-anil | — | — | + | | | + | + |
| 4. Salicylaldehyd-phenyl- hydrazon | — | — | — | | | + | + |
| 5. o-Vanillin-anil | — | — | + | | | + | + |
| 6. o-Oxyacetophenon | + | — | — | | | — | — |
| 7. 2-Aceto-1-naphtol | + | + | — | | | | — |
| 8. 1-Oxyxanthon | + | + | + | | | + | — |
| 9. Alizarin | + | + | — | | | | — |
| 10. 2-Oxy-nitrostyrol | + | — | | | | | — |
| 11. 8-Oxychinolin | + | + | + | + | + | + | + |
| 12. Vanillin | + | + | | | | | + |
| 13. 2'-Oxy-4'-methoxychalkon ¹⁾ | — | — | — | — | — | — | — |
| 14. Salicylsäure-methylester ²⁾ . | — | — | — | — | — | — | — |

Hierzu ist zu bemerken, dass die Reaktionsgeschwindigkeit in der Reihenfolge, in der die Metalle in der Spannungsreihe stehen, abnimmt, und dass es eine Reihe von Phenolen gibt, die nicht mit Magnesium und Zink, wohl aber mit Kobalt und Kupfer reagieren. Es sind dies meist solche, die in o-Stellung zur Hydroxylgruppe eine $-C=N$ -Gruppe enthalten. Zusammenfassend kann gesagt werden, dass die Bildung von Phenolaten in feuchten organischen Lösungsmitteln durch feinverteilte Metalle abhängig ist von der Natur des Phenols und des Metalles. Ein hübsches Beispiel hierfür ist das Salicylaldehyd-Magnesium und das Salicylaldehyd-Kupfer beim Behandeln mit Anilin oder Phenylhydrazin. Erwärmt man diese Verbindungen mit einer dieser Basen, so beobachtet man beim Magnesiumsalz die Ausscheidung von Magnesiumhydroxyd, sodass das Reaktionsgemisch häufig gallertartig erstarrt; aus dem Filtrat erhält man z. B. das Salicylaldehyd-anil. Das Kupfersalz aber geht bei der Anilbildung in Lösung, aus der auf Zusatz von Alkohol in guter Ausbeute das Kupfersalz des Aniles gewonnen wird. Die meisten Magnesium- und Ferrosalze der weiter unten beschriebenen Phenole zeichnen sich durch ihre Unlöslichkeit in allen Lösungsmitteln aus, sodass sie im Gegensatz zu den Zink-, Kobalt- und Kupfersalzen, die in einigen organischen Lösungsmitteln gut löslich sind, nicht vom unangegriffen bleibenden Metall getrennt werden können. Die Reindarstellung dieser Magnesiumsalze gelang aber trotzdem, indem die Reaktion in Nitrobenzol durchgeführt wurde. Das Magnesiumsalz bleibt dabei tagelang in so feiner Verteilung suspendiert, dass es vom unveränderten Metall durch ein Barytfilter getrennt werden kann. Aus dem Filtrat

¹⁾ Ebenso verhielten sich eine grosse Anzahl o-Oxy-chalkone.

²⁾ Ebenso verhielten sich der Äthylester, Salol.

fällt man es durch Äther. Für die Darstellung der Ferrosalze liegen die Verhältnisse noch ungünstiger, da zu ihrer Unlöslichkeit die leichte Oxydierbarkeit der Ferroform kommt. Die Ferroform wird zwar bei der direkten Einwirkung von metallischem Eisen auf die wässrig-alkoholische Lösung gewährleistet¹⁾, die dabei ausfallenden schön krystallisierenden Ferrosalze sind aber nie vom unangegriffenen Eisen zu befreien, auch die Kolloidmethode führte hier nicht zum Ziel. Die Reindarstellung einiger Salze gelang uns nur durch die doppelte Umsetzung. Da der Umsatz mit anorganischen Ferrosalzen zu wenig erfreulichen Produkten führte, bedienten wir uns des Ferro-disalicylates, dessen Lösungen am besten erhalten werden durch direkte Einwirkung von metallischem Eisen auf Salicylsäurelösungen. Es gelang so, die Ferrosalze des o-Vanillins, Salicylaldehydes und 8-Oxychinolins darzustellen; dagegen zersetzten sich die Salze des o-Vanillin-aniles und Salicylaldehyd-aniles beim Trocknen unter intensiven Isonitrilgeruch.

Experimenteller Teil.

Die Darstellung der Phenolate sei an zwei Beispielen erläutert.

Methode A: Magnesium-Salz des 8-Oxychinolins.

2,9 gr Oxychinolin werden in 27 cm³ Nitrobenzol gelöst, 3 cm³ 72-proz. Alkohol und 0,3 gr Magnesiumpulver (*Merck*) portionsweise hinzugegeben. Unter lebhafter Erwärmung und Wasserstoffentwicklung beginnt sich die Flüssigkeit zu trüben. Nach Abklingen der Hauptreaktion wird nochmals 0,1 gr Magnesium hinzugefügt und 2 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt. Der ziemlich dickflüssige, milchige Kolbeninhalt wird nach dem Verdünnen mit Nitrobenzol durch ein Barytfilter filtriert. Das milchige Filtrat wird mit reinem Äther versetzt, worauf das Magnesiumsalz sich schnell abscheidet. Es wird abfiltriert, gründlich mit Äther gewaschen und getrocknet. Es stellt ein äusserst leicht bewegliches, grüngelbes Pulver dar, das beim Erwärmen auf 100° zitronengelbe Farbe annimmt, in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln unlöslich ist, keinen Schmelzpunkt besitzt, sich aber beim Erhitzen auf 200° unter Verfärbung zersetzt.

Methode B: Zink-Salz des 8-Oxychinolins.

2,9 gr Oxychinolin werden in 27 cm³ 72-proz. Alkohol gelöst, mit 0,3 gr Zinkstaub versetzt und unter häufigem Umschütteln 5 Tage bei 60° stehen gelassen oder 6—8 Stunden am Rückflusskühler gekocht. Das in kleinen hellgelben Balken abgeschiedene Zinksalz, das stark durch Zinkstaub verunreinigt ist, wird nach dem Absaugen öfters mit Xylol ausgekocht, aus dem sich nach dem Filtrieren und Abkühlen schön hellgelbe Krystalle ausscheiden. Die Ausbeute beträgt gegen 80%. Das Zinksalz färbt sich über 100° kanariengelb und schmilzt über

¹⁾ Siehe Diss. *G. Vieli*.

260°. Es ist, ausser in siedendem Xylol, mässig löslich in siedendem Chloroform; in Wasser, Äther, Alkohol und Ligroin ist es fast unlöslich.

Beschreibung der Salze ¹⁾.

Magnesiumsalz des: 8-Oxychinolins (s. o.). Des Salicylaldehyds (Methode A). Die Eigenschaften sind dieselben wie die des Magnesium-oxychinolates. Des 2-Aceto-1-naphtols. (B). Grünlichgelbe Nadeln, die bei 100° zitronengelb werden, gut löslich in siedendem Xylol, ziemlich löslich in siedendem Chloroform, wenig löslich in Alkohol und Äther, unlöslich in Wasser und Ligroin. Des 1-Oxyxanthons. (A.) Gelbe mikroskopische Nadelchen, von den Eigenschaften des Magnesium-oxychinolates.

Kobaltsalz des: 8-Oxychinolins. (B.) Gelbe Nadelchen, unlöslich in Wasser, Ligroin, Äther, wenig löslich in siedendem Alkohol, reichlich in Chloroform und Xylol. Des Salicylaldehyds. (B.) Kleine gelbe Nadeln, ausser in siedendem Xylol und Chloroform unlöslich in Wasser, Alkohol, Äther und Ligroin.

Kupfersalz des: 8-Oxychinolins. (B.) Grünbraune Nadeln und sechsseitige Tafeln aus Xylol, Löslichkeit wie bei den Kobaltsalzen. Des Salicylaldehyds. (B.) Braungelbe Nadeln aus Xylol. Löslichkeit wie vorstehend. Des o-Oxybenzal-anilins. (B.) Aus Alkohol derbe, braune, verzweigte Krystalle, aus Xylol braune, sternförmig angeordnete Nadelbüschel vom Smp. 222—226°; schon in der Kälte gut löslich in Chloroform, reichlich in siedendem Alkohol, wenig löslich in siedendem Xylol²⁾.

Zinksalz des: 8-Oxychinolins (s. o.). Des Salicylaldehyds, (B.) Aus Chloroform zu beiden Seiten zugespitzte gelbe Nadeln, die fächer- und büschelartig gelagert sind, unlöslich auch in Xylol.

Ferro-(2)-salz des: 8-Oxychinolins. 1,45 gr frisch umkrystallisiertes Oxychinolin werden in 75 cm³ Alkohol unter gelindem Erwärmen gelöst, sofort mit 10 cm³ n. Natronlauge versetzt und tüchtig geschüttelt. Die so erhaltene Lösung wird umgehend mit der äquivalenten Menge frisch bereiteter Eisen-(2)-disalicylatlösung versetzt. Es tritt eine grünschwarze Färbung auf, wobei sich ein fleischfarbener, in schönen Schuppen krystallisierender Körper rasch zu Boden setzt. Will man ein möglichst reines und schönes Produkt erhalten, so giesse man die Mutterlauge ohne umzuschütteln vom Bodenkörper rasch ab und sauge diesen unter Zugabe von reinem Alkohol ab. Eine höhere Ausbeute an noch reinem, aber nicht so schönem Produkt erhält man durch zweiminütiges Stehenlassen. Das dann abgesaugte Salz sieht schokoladenbraun und sandig aus. In beiden Fällen wird das abgesaugte Produkt nochmals in ver-

¹⁾ Die Analysendaten der hier aufgeführten Salze sind der Raumersparnis halber weggelassen, sie sind in den Diss. von *H. Silbermann* und *G. Vieti* (Stadtbibliothek Bern) einzusehen.

²⁾ *Schiff*, A. 150, 197 (1869), macht bezüglich Aussehen und Löslichkeit etwas abweichende Angaben.

dünntem Alkohol aufgeschlämmt, abgesaugt, mit Alkohol nachgewaschen und im Vakuumexsikkator getrocknet. Die Ausbeute an schöner Substanz beträgt höchstens 40%, an brauner 60—70%. Es ist in allen Lösungsmitteln unlöslich, besteht aus sechseckigen Blättern, deren Winkel 120° beträgt. Das Salz schmilzt unter Verfärbung bei 120°.

Des Salicylaldehyds. 1,22 gr reiner Salicylaldehyd werden in 30 cm³ Alkohol gelöst, 5 cm³ 2-n. Natronlauge zugegeben, tüchtig geschüttelt und mit einer frisch bereiteten Lösung von 1,65 gr Ferrodisalicylat in 30 cm³ Wasser versetzt. Beim Vermischen fällt ein feiner blauvioletter Niederschlag aus, der rasch abgesaugt und mit Alkohol gewaschen werden muss. Das aus der Mutterlauge noch ausfallende rote Produkt ist nicht einheitlich. Die weitere Verarbeitung erfolgt wie vorstehend. Die Ausbeute beträgt etwa 60%. Das Salz ist etwas löslich in wässrigem und reinem Alkohol, aber dennoch nicht daraus umkrystallisierbar, es schmilzt nach vorherigem Sintern bei 144°.

Des 2-Oxy-3-methoxy-benzaldehyds. (o-Vanillin.) Wie vorstehend aus 1,25 gr o-Vanillin, 50 cm³ 96-proz. Alkohol, 10 cm³ n. Natronlauge und 1,65 gr Eisen-(2)-disalicylat in 50 cm³ Wasser. Beim Vermischen tritt eine bordeauxrote Färbung auf, wobei ein schön grüner, voluminöser Niederschlag sich abscheidet, der wie vorstehend sofort weiter verarbeitet wird. Die Ausbeute beträgt 90%. Das Salz ist in den gebräuchlichen Lösungsmitteln unlöslich und schmilzt nach vorherigem Sintern, dabei blutrot werdend, bei 156—158°.

Eisen-(2)-disalicylat.

13,8 gr Salicylsäure werden mit 5 gr Ferrum reductum in 500 cm³ 2-proz. Alkohol¹⁾ bis die Wasserstoffentwicklung fast aufhört — ca. 1 Stunde — am Rückflusskühler gekocht. Nun wird rasch in den Kolben, in dem die Umsetzung stattfinden soll und den man vorher und während des Filtrierens mit Wasserstoff gefüllt hält, filtriert. Will man das Salz in Substanz gewinnen, so filtriert man in einen Destillierkolben mit tiefem Ansatz, verschliesst mit einem Gummistopfen, der mit einem Einleitungsrohr versehen ist und dampft die Lösung, die nur hellrosafarbig sein darf, unter Einleiten von reinem, trockenem Wasserstoff im Ölbad von 140° ein. Die eingeengte Lösung scheidet dann am Rande das gelbe Ferrosalz aus, während die Hauptmenge eine rosa Schmelze ist, die beim weiteren Eindampfen ebenfalls gelb wird, wobei die kleine Menge überschüssiger Salicylsäure wegsublimiert. Der völlig trockene Kolbeninhalt wird nach dem Erkalten, am besten unter Zerschlagen des Kolbens, rasch grob zerkleinert und in zugeschmolzenen Röhren aufbewahrt. Das Salz färbt sich leicht oberflächlich grün. Das wasserfreie Ferrodisalicylat löst sich langsam in Wasser und Alkohol (Wasserstoff- oder Stickstoff-atmosphäre!). Durch Sauerstoff geht es in die Disalicylato-ferrisäure und ihre Umwandlungsprodukte über.

¹⁾ Der Alkohol verhindert das sehr lästige Schäumen.

Im Verlauf dieser Arbeit wurden zur näheren Charakterisierung folgende Verbindungen hergestellt:

1. *p*-Nitrobenzoyl-8-oxychinolin durch Kochen des Magnesium-oxychinolates mit *p*-Nitrobenzoylchlorid in Chloroform. Aus Alkohol weisse, feine Nadeln vom Smp. 174—175°, wenig löslich in Wasser, Äther, Alkohol und Ligroin, löslich in Toluol, Essigester, Aceton und Eisessig.

0,1620 gr Subst. gaben 0,3873 gr CO₂ und 0,0509 gr H₂O
 0,1058 gr Subst. gaben 9,4 cm³ N₂ (710 mm, 21°, 50% KOH)
 C₁₆H₁₀O₄N₂ (294,2) Ber. C 65,29 H 3,4 N 9,5%
 Gef. „ 65,22 „ 3,5 „ 9,64%

2. *p*-Nitrobenzoyl-salicylaldehyd. Darstellung wie oben aus dem Magnesiumsalz des Salicylaldehyds und *p*-Nitrobenzoylchlorid. Weisse Nadeln aus Xylol vom Smp. 123—124°, wenig löslich in Wasser, Ligroin und Äther, heiss löslich in Alkohol, Chloroform, Benzol, Aceton, Essigester und Eisessig.

0,1301 gr Subst. gaben 0,2956 gr CO₂ und 0,0376 gr H₂O
 0,0991 gr Subst. gaben 4,8 cm³ N₂ (716 mm, 16°, 50% KOH)
 C₁₄H₈O₅N (271) Ber. C 61,98 H 3,34 N 5,17%
 Gef. „ 61,98 „ 3,23 „ 5,39%

3. *p*-Nitrobenzoyl-salicylaldehyd-phenylhydrazon. Darstellung aus *p*-Nitrobenzoyl-salicylaldehyd in essigsaurer Lösung mit Phenylhydrazin. Die Verbindung wird am besten aus Aceton-Methanol (80 : 20) umkrystallisiert. Rötlichgelbe Nadeln vom Smp. 210—211° unter Zersetzung.

0,1105 gr Subst. gaben 0,2699 gr CO₂ und 0,0429 gr H₂O
 0,1206 gr Subst. gaben 12,6 cm³ N₂ (715 mm, 19°, 50% KOH)
 C₂₀H₁₅O₄N₃ (361,2) Ber. C 66,46 H 4,18 N 11,63%
 Gef. „ 66,64 „ 4,34 „ 11,65%

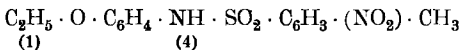
Bern, Institut für organische Chemie.

Sur l'o-nitro-toluène-p-sulfonyl-p-phénétidine et ses produits de nitration

par **Frédéric Reverdin**.

(17. VIII. 25.)

L'o-nitro-toluène-p-sulfonyl-p-phénétidine



(1) (4)

a déjà été préparée ainsi que son dérivé dinitré en 3,5 avec la collaboration de *Fürstenberg*¹⁾. L'étude des autres dérivés nitrés n'ayant pas encore été faite, je me suis proposé de préparer ces derniers comme complément à mes recherches sur les dérivés semblables de la *p*-anisidine.

Au lieu de préparer le produit de départ par l'ancienne méthode consistant à chauffer en solution alcoolique en présence d'acétate de soude le chlorure de l'acide *o*-nitro-toluène-*p*-sulfonique et la *p*-phénétidine, j'ai employé avec avantage soit comme rendement, soit comme rapidité, le procédé dit de fusion déjà décrit à l'occasion de mes recherches sur le dérivé correspondant de la *p*-anisidine.

¹⁾ Arch. Gen. [4] 35, 594 (1913).

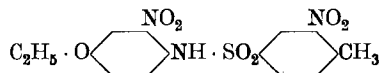
Les propriétés de l'o-nitro-toluène-p-sulfonyl-p-phénétidine n'ayant été que très brièvement décrites, j'y ajouterai les suivantes: elle est en aiguilles blanches fusibles à 129—130°, elle est soluble à chaud dans la solution de soude et dans la lessive de soude à 5%, soluble à froid dans l'alcool et dans l'acide acétique, très facilement soluble à froid dans l'acétone, peu soluble à froid dans le benzène, mais soluble à chaud et se déposant de ce dissolvant en beaux cristaux incolores, très peu soluble à chaud dans la ligroïne, peu soluble à froid mais soluble à chaud dans le chloroforme, presque insoluble dans l'éther.

Dérivés mononitrés.

On a dissout à chaud 3,5 gr. de nitro-toluène-p-sulfonyl-p-phénétidine dans 5 parties d'acide acétique, puis on a refroidi à 14° en remuant et ajouté 1,5 cm³ d'acide nitrique de D = 1,4, la température est montée à 23—24°; le produit de la réaction se présente sous la forme d'une poudre jaune-brun; la température ne montant plus, on a laissé en contact encore quelques heures en remuant de temps en temps, on a filtré sur de la laine de verre, lavé avec une petite quantité d'acide acétique, puis avec de l'eau et séché au bain-marie. On a obtenu ainsi 3,2 gr. de produit brut, soit 80% du rendement théorique; ce produit fusible à 132—134°, est, après une cristallisation dans 28 parties d'alcool, en cristaux jaunes, fusibles à 135—136°.

Un autre procédé de préparation consiste à appliquer celui qui a été breveté par l'„A.-G. für Anilinfabrikation“¹⁾, et qui a été employé pour nitrer par ex. la toluène-p-sulfonyl-p-phénétidine en solution alcoolique avec l'acide nitrique de D = 1,18. On obtient dans ce cas le même rendement, mais la nitrotoluène-p-sulfonyl-p-phénétidine étant difficilement soluble dans l'alcool en présence de l'acide nitrique, la proportion de dissolvant à employer doit être portée de 2½ à 15 parties d'alcool.

Le produit ci-dessus, fusible à 135—136°, chauffé au bain-marie à 80—90° pendant une heure avec de l'acide sulfurique concentré fournit, par élimination simultanée des résidus éthyle et acyle, le nitro-3-p-aminophénol, fusible à 148°, et en chauffant pendant peu de temps à 60—70° la nitro-3-phénétidine du point de fusion 113°; c'est donc la *nitro-3-o-nitro-toluène-p-sulfonyl-p-phénétidine*:



8,048 mgr. subst. ont donné 0,814 cm³ N₂ (22°, 721 mm)

C₁₅H₁₅O₇N₃S Calculé N 11,02%

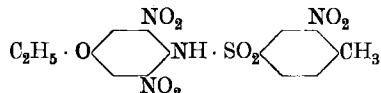
 Trouvé „ 11,10%

Ce dérivé est en cristaux prismatiques jaune citron; il est soluble à chaud dans la solution de carbonate de soude ainsi que dans la lessive

¹⁾ N° 164 130 du 27. VIII. 1904; Frdl. 8, 107.

de soude à 5%, dans l'alcool et dans l'acide acétique, très soluble dans le benzène, un peu soluble à chaud dans la ligroïne, peu soluble à froid, mais soluble à chaud dans l'acétone et le chloroforme, presque insoluble à froid et à chaud dans l'éther.

Les eaux-mères acétonitriques (premier procédé), précipitées par l'eau, laissent déposer une petite quantité de produit de couleur plus pâle, qui, après cristallisation dans le benzène, puis dans l'alcool, est en jolies aiguilles blanches, fusibles à 163°, et fournit par saponification sulfurique la dinitro-3,5-*p*-phénétidine du point de fusion 139°. Ce produit qui constitue donc la *dinitro-3,5-o-nitro-toluène-p-sulfonyl-p-phénétidine*:

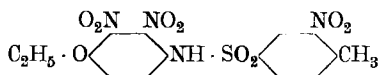


a déjà été décrit sommairement¹⁾ et obtenu directement en opérant dans les mêmes conditions que ci-dessus, mais en portant la température de la réaction à 50°.

Cette même combinaison se forme également lorsqu'on traite le dérivé mononitré en 3 par l'acide nitrique de D = 1,5. On l'obtient par exemple en dissolvant une partie de produit mononitré dans 5 parties d'acide acétique et ajoutant en remuant à la température ordinaire ½ partie d'acide nitrique de D = 1,5 et laissant en réaction quelque temps en continuant à remuer, ou bien en agitant à la machine pendant 20 heures le mélange ci-dessus en tube scellé. Dans ce dernier cas on observe à l'ouverture du tube scellé un peu de pression et dégagement de gaz incolore et l'on ne retire que 50% environ de dérivé dinitré en 3,5.

Cette combinaison est en belles aiguilles blanches, fusibles à 163°; elle est soluble à chaud dans la solution de carbonate de soude ainsi que dans la lessive de soude à 5% avec une coloration jaune faible, soluble à chaud dans l'alcool, l'acide acétique, le benzène et le chloroforme, très soluble à froid dans l'acétone, insoluble ou presque insoluble dans la ligroïne et dans l'éther.

Si l'on opère la nitration du dérivé mononitré en 3, dans d'autres conditions, soit en absence d'acide acétique et de la manière que je vais indiquer, on obtient la *dinitro-2,3-o-nitro-toluène-p-sulfonyl-p-phénétidine*:



On introduit sur 3 gr. du produit mononitré réduit en poudre fine et refroidi à + 5°, 3 cm³ d'acide nitrique de D = 1,5 en remuant bien, la température monte immédiatement à 35°, on laisse quelque temps le mélange dans l'eau glacée jusqu'à ce que la température descende à 18°, puis on l'abandonne pendant une demi-heure encore à la température de la chambre. Lorsque la température du mélange reste station-

¹⁾ F. Reverdin et L. Fürstenberg, Arch. Gen. [4] 35, 594 (1913).

naire et que la masse commence à se boursoffler légèrement, on coule dans l'eau glacée et on obtient un produit jaune pâle ou presque incolore que l'on filtre, lave et sèche; le rendement en produit brut fusible de 157 à 161° est de 81—82% de la théorie. Après purification par cristallisation dans l'acide acétique pur ou légèrement étendu ou dans le benzène, ce nouveau composé est en jolies aiguilles incolores, mais jaunissant à l'air, fusibles à 163°; il se dépose aussi de certains dissolvants en paillettes ou en prismes; ce point de fusion étant le même que celui du dérivé dinitré en 3,5, on s'est assuré par le point de fusion du mélange, lequel fond à 144°, qu'il s'agissait bien d'une autre combinaison.

Le nouveau dérivé fournissant par saponification sulfurique la dinitro-2,3-*p*-phénétidine connue, fusible à 145°, possède donc bien la constitution indiquée plus haut. Il est à remarquer que la saponification de ce produit s'accomplit bien plus lentement que celle des autres dérivés et qu'elle n'est à peu près complète qu'après un chauffage de plusieurs heures au bain-marie.

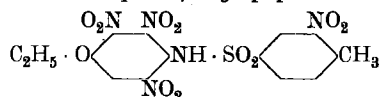
Ce produit est soluble à chaud avec une coloration jaune dans la solution de carbonate de soude ainsi que dans la lessive de soude à 5%, il est peu ou difficilement soluble dans l'alcool et dans le benzène à chaud, soluble à froid dans l'acétone et à chaud dans l'acide acétique, peu soluble à froid ou à chaud dans le chloroforme, presque insoluble dans la ligroïne et dans l'éther.

6 mgr. subst. ont donné 0,706 cm³ N₂ (22°, 733 mm)

C₁₅H₁₄O₉N₄S Calculé N 13,14%

Trouvé „ 13,13%

L'action de l'acide nitrique de D = 1,4 sur le dérivé dinitré en 2,3, fournit avec la plus grande facilité et avec un très bon rendement la *trinitro-2,3,5-o-nitro-toluène-p-sulfonyl-p-phénétidine*:



Il suffit de chauffer pendant 1 à 1½ heure, au bain-marie, à 70—80°, une partie du dérivé dinitré avec 5 parties d'acide nitrique de D = 1,4, pour obtenir 90 à 95% de la quantité en dérivé trinitré brut, fusible vers 227°. Ce produit cristallise dans une forte quantité d'alcool où il est peu soluble ou dans l'acide acétique où il est plus facilement soluble, en prismes blancs, transparents, fusibles à 233—234° en noircissant et en se décomposant. Il est soluble à chaud dans la solution de carbonate de soude et dans la lessive de soude à 5% en jaune brun, difficilement soluble à chaud dans l'alcool, dans le benzène, très soluble à froid dans l'acétone, soluble à chaud dans l'acide acétique, peu soluble à chaud dans le chloroforme, presque insoluble à chaud dans la ligroïne et dans l'éther. Il fournit par saponification sulfurique, en chauffant au bain-marie à 70—80° pendant deux heures, la *trinitro-2,3,5-p-phénétidine* connue, fusible à 127° et doit bien correspondre à la formule indiquée ci-dessus,

quoique d'après les analyses l'exactitude de la teneur en carbone laisse à désirer, par suite sans doute de la difficulté de sa combustion.

8,370 mgr. subst. ont donné 11,335 mgr. CO₂ et 2,075 mgr. H₂O

6,350 mgr. subst. ont donné 8,530 mgr. CO₂ et 1,510 mgr. H₂O

5,245 mgr. subst. ont donné 0,706 cm³ N₂ (21°, 730 mm)

0,1848 gr. subst. ont donné 0,0947 gr. BaSO₄

| | | | | |
|--|-----------------------|--------------|---------|---------|
| C ₁₅ H ₁₃ O ₁₁ N ₅ S | Calculé C 38,21 | H 2,76 | N 14,86 | S 6,80% |
| | Trouvé „ 36,95; 36,65 | „ 2,77; 2,66 | „ 15,01 | „ 7,04% |

Une détermination cryoscopique faite d'après la méthode de *Rast*¹⁾, a donné comme poids moléculaire 470,2, calculé 471.

L'examen des composés qui viennent d'être décrits dans le but d'en préparer les *produits d'addition ou de substitution*, pour comparer leur facilité de réaction avec les autres dérivés acylés et nitrés des p-anisidine et p-phénétidine, a donné lieu aux observations suivantes.

Je n'ai pris en considération, à titre d'exemples, que les dérivés dinitrés 2,3 et trinitrés 2, 3, 5 dans leurs réactions avec les bases: ammoniacque, diéthylamine, et aniline.

Produits d'addition de la dinitro-2,3-o-nitrotoluène-p-sulfonyl-p-phénétidine.

D'une manière générale ces produits d'addition sont difficiles à isoler à l'état de pureté complète, comme on le verra par les résultats des analyses, car ils se décomposent généralement, à part quelques exceptions, lorsqu'on cherche à les purifier par cristallisation. Leur point de fusion est peu net par suite également de leur décomposition et de leur transformation probable en produits de substitution; la même observation avait été faite avec les produits correspondants de la p-anisidine.

1° Avec l'ammoniacque. Lorsqu'on ajoute à 0,5 gr. du dérivé (dinitré 1 cm³ d'une solution alcoolique d'ammoniacque, la dissolution est incomplète, mais en remuant il y a réaction avec élévation de la température de 22 à 31° et il en résulte un liquide jaune rougeâtre, qui laisse déposer après quelques jours des cristaux rouge-brun, insolubles dans l'éther avec lequel ils ont été lavés. Ces cristaux insolubles dans l'eau et dans la solution de carbonate de soude à froid, sont solubles à froid dans l'acétone, facilement solubles à chaud dans l'alcool, peu solubles à froid et à chaud dans le benzène; ils coulent à la fusion à 175° après suintement et régénèrent par l'action de l'acide acétique le produit primitif, ce qui paraît bien indiquer qu'il s'agit du produit d'addition; il n'avait pas été possible avec le dérivé correspondant de la p-anisidine d'isoler un tel composé²⁾ et il se peut que le point de fusion élevé indiqué ci-dessus soit celui du produit de substitution qui se serait formé par le chauffage.

7,050 mgr. subst. ont donné 0,975 cm³ N₂ (23°, 726 mm)

C₁₅H₁₇O₉N₅S Calculé N 15,80%

(C₁₅H₁₄O₉N₄S + NH₃) Trouvé „ 15,24%

2° Avec la diéthylamine. En opérant dans les mêmes conditions que ci-dessus avec une solution alcoolique à 33% de diéthylamine, la

1) B. 55, 1051 (1922).

2) Helv. 7, 573 (1924).

température est montée de 22 à 34° et la solution jaune citron a laissé déposer des cristaux. Le traitement a été le même, le produit après lavage à l'éther, fond à 173—175°, après suintement; il présente les mêmes caractères de solubilité que le produit précédent et régénère par l'action de l'acide acétique le composé primitif; traité à chaud par le benzène, il ne se dissout que peu et la partie restée sur le filtre, fond mieux à 174° et paraît plus pure.

produit 173—175°: 8,925 mgr. subst. ont donné 1,122 cm³ N₂ (24°, 727 mm)

produit 174°: 5,210 mgr. subst. ont donné 0,676 cm³ N₂ (24°, 722 mm.)

C₁₉H₂₅O₉N₅S

Calculé N 14,03%

(C₁₃H₁₄O₉N₄S + NH(C₂H₅)₂) Trouvé , 13,82; 14,17%

Le produit correspondant de la p-anisidine se distingue de celui-ci en ce qu'il se précipite immédiatement par addition de la diéthylamine en une bouillie cristalline.

3° Avec l'aniline. La température monte beaucoup plus lentement jusqu'à 31° et il se dépose des cristaux jaune brun (imbibés d'aniline?), mais lorsqu'on lave ceux-ci à l'éther ils deviennent presque blancs et sont constitués par le produit primitif; il semble que s'il y a eu réaction, comme l'indique l'élévation de la température, le produit d'addition serait spécialement instable. La même observation avait été faite avec les bases aromatiques et le dérivé correspondant de p-anisidine, on n'avait pas pu constater d'une manière certaine la formation de produits d'addition.

Produits d'addition de la trinitro-2,3,5-o-nitrotoluène-p-sulfonyl-p-phénétidine.

1° Avec l'ammoniaque. La température monte de 18 à 25° lorsqu'on introduit la solution alcoolique ammoniacale sur le dérivé trinitré et le tout se prend en cristaux jaunes entièrement solubles dans l'éther; cette solution évaporée à l'air libre laisse déposer une poudre cristalline jaune légèrement rougeâtre, fusible au-dessous de 100° et se décomposant vers 110°; le produit n'a pu être purifié, car il régénère par cristallisation à chaud dans le benzène ou dans le chloroforme et à plus forte raison dans l'acide acétique le composé primitif; il se forme sans doute dans ce cas un produit d'addition très instable, comme cela a lieu avec le dérivé correspondant de la p-anisidine. Son analyse a donné des teneurs en azote qui correspondraient à un mélange du produit d'addition et du dérivé trinitré primitif.

2° Avec la diéthylamine. Lorsqu'on introduit la solution alcoolique de diéthylamine sur le dérivé trinitré, il y a dissolution, la température monte de 18 à 24°, puis il se dépose immédiatement des petits cristaux jaunes qui ont été filtrés le lendemain et lavés à l'éther; ils fondent à 141°, sont solubles à froid dans l'alcool et dans l'acétone, solubles à chaud dans la chloroforme, peu solubles même à chaud dans le benzène d'où ils cristallisent en aiguilles jaunes, légèrement orangées, solubles dans l'acide acétique à chaud en régénérant le produit primitif.

6,230 mgr. subst. ont donné 0,870 cm³ N₂ (22°, 725 mm)

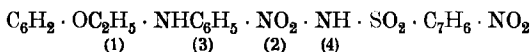
$C_{19}H_{24}O_{11}N_8S$ Calculé N 15,44%
 $(C_{15}H_{18}O_{11}N_5S + NH(C_2H_5)_2)$ Trouvé „ 15,41%

3° Avec l'aniline. De même que pour le dérivé dinitré, le produit d'addition qui paraît se former, n'a pu être isolé à l'état de pureté; il se dépose cependant en cristaux rougeâtres qui, séchés à l'air, fondent vers 155—158°, mais qui par dessiccation au bain-marie ou par cristallisation à chaud dans l'alcool, se transforment en produit de substitution (voir ci-dessous), fusibles à 198°. La même observation, avec des points de fusion différents, avait été faite dans la série de la p-anisidine.

Produits de substitution.

Je n'ai examiné dans cette série que les produits de substitution avec l'aniline; ils se forment facilement en chauffant les dérivés nitrés avec l'aniline pendant une heure, au bain-marie, à la température de 95°.

1° *La phénylamino-3-nitro-2-o-nitrotoluène-p-sulfonyl-p-phénétidine*



est en beaux cristaux grenats, fusibles à 142°, après suintement; elle est insoluble à froid dans la lessive de soude et, traitée à chaud par la solution de carbonate de soude, laisse un dépôt résineux; elle est très soluble à froid dans l'acétone, le chloroforme, le benzène, peu soluble à froid dans l'acide acétique et soluble à chaud; elle s'en dépose en magnifiques cristaux grenats, fusibles à 126°, renfermant très probablement une molécule d'acide acétique de cristallisation.

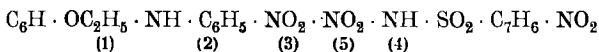
produit fusible à 142°: 8,120 mgr. subst. ont donné 0,872 cm³ N₂ (18°, 718 mm)

$C_{21}H_{10}O_7N_4S$ Calculé N 11,86%
 Trouvé „ 11,90%

produit fusible à 126°: 6,119 mgr. subst. ont donné 0,578 cm³ N₂ (20°, 724 mm)

$(C_{21}H_{20}O_7N_4S + C_2H_3O \cdot OH)$ Calculé N 10,52%
 Trouvé „ 10,49%

2° *La phénylamino-2-dinitro-3,5-o-nitrotoluène-p-sulfonyl-p-phénétidine*



est en jolis cristaux jaune brun, fusibles à 198°; elle n'est soluble ni à froid, ni à chaud dans la lessive de soude étendue ou dans la solution de carbonate de soude, très soluble à froid dans l'acétone, soluble dans le chloroforme et le benzène, pas très facilement soluble dans l'alcool; elle cristallise sans modification dans l'acide acétique.

8,160 mgr. subst. ont donné 0,980 cm³ N₂ (20°, 718 mm)

$C_{21}H_{16}O_9N_5S$ Calculé N 13,54%
 Trouvé „ 13,22%

Genève, Laboratoire de chimie organique de l'Université.

Recherches sur la catalyse gazeuse au moyen des métaux du groupe du platine

par L. Duparc, P. Wenger et Ch. Urfer

(17. VI. 25.)

INTRODUCTION.

La synthèse de l'anhydride sulfurique par le platine très divisé, de même que l'oxydation de l'ammoniaque en présence de ce métal, ont attiré l'attention sur l'action catalytique du platine, et nombreux sont les brevets qui ont revendiqué son emploi.

Par contre, les autres métaux du même groupe ont été considérablement négligés; sans doute le pouvoir de condensation du palladium pour l'hydrogène a trouvé diverses applications, parmi lesquelles nous citerons la purification de l'hydrogène électrolytique et diverses hydrogénations. Quant aux autres métaux: le rhodium, le ruthénium et l'osmium, ils n'ont pas été pris en considération, sauf dans le cas de la synthèse de l'ammoniaque, où *Haber* a étudié notamment le ruthénium et l'osmium. Cette réserve se justifie par le fait que ces métaux se trouvent, en général en très petites quantités dans le minerai, et par conséquent, pour peu que leur consommation se développe, la production annuelle serait totalement insuffisante. Par contre, plusieurs usines d'affinage ont, depuis de très longues années, conservé leurs résidus, ce qui permet de disposer, malgré tout, d'un certain stock des métaux précités. Il était intéressant d'étudier au point de vue de la catalyse gazeuse l'action de chacun de ces métaux, ce que nous avons fait en commençant par le rhodium. Ce qui nous a amenés à débiter dans ces recherches par ce métal, ce sont certains faits que nous avons eu l'occasion de constater au cours de travaux analytiques que nous fîmes sur la séparation des métaux du groupe du platine dans le minerai. Notre première idée fut de comparer, dans les mêmes conditions et par une catalyse connue, l'action du platine et du rhodium, ce qui fit l'objet d'un travail de thèse, effectué par Mr. *Urfer*¹⁾. A la suite de ces recherches, nous avons continué l'étude du rhodium seul, en vue de réaliser certaines opérations d'ordre très différent. Ces diverses recherches ont fait l'objet de plusieurs travaux, et c'est leur résultat final que nous allons exposer dans les pages suivantes.

Les réactions que nous avons étudiées appartiennent à deux groupes distincts, à savoir: celui des phénomènes d'oxydation, et celui des phénomènes de réduction.

Avant d'exposer les résultats que nous avons obtenus, nous dirons quelques mots du procédé opératoire employé dans ces recherches.

¹⁾ *Wenger et Urfer*, Ann. chim. anal. **23**, 97 (1918), Paris.

a) *Le catalyseur.*

Le catalyseur peut être envisagé sous plusieurs formes. On peut tout d'abord l'employer comme métal, en lames, feuilles ou grilles; puis on peut aussi l'utiliser sous forme de *noirs*, c'est-à-dire à l'état extrêmement divisé, et souvent mêlé à des oxydes. L'expérience montre que le processus des réactions est différent selon la forme sous laquelle se trouve le métal; d'une manière générale, nous avons rapidement reconnu que celui-ci, même à l'état pulvérulent obtenu mécaniquement, réagit beaucoup moins énergiquement qu'à l'état de noirs. C'est donc le „noir“ que nous avons utilisé pour toutes nos recherches. Il est évident qu'il est nécessaire de donner au catalyseur une surface aussi grande que possible. On sait que de nombreux procédés ont été employés dans ce but, et que l'on a choisi les substances les plus diverses comme support du métal actif. Retenons deux procédés: le premier consiste à imprégner des disques, des rondelles, ou de petites boules de biscuit de porcelaine avec le noir du métal; le second, à choisir comme support l'amiante perméable. Nous avons examiné les deux procédés qui donnent des résultats dans tous les cas, le second, cependant, nous a paru préférable au point de vue de l'augmentation de la surface.

La préparation du catalyseur se fait de la façon suivante: On fait une solution titrée de chlorure du métal, qu'on rend alcaline par le carbonate de sodium, puis on ajoute un excès d'une solution de formiate de soude. On place le tout dans une capsule, et on y introduit un poids déterminé d'amiante, préalablement purifiée. Dans ce but, on choisit une amiante fibreuse, souple et blanche, on la plonge dans l'eau régale, et on porte le tout au bain-marie pendant une journée; on retire ensuite l'amiante qu'on lave à l'eau bouillante jusqu'à cessation de la réaction du chlore; on essore et on sèche.

Une fois l'amiante introduite dans la solution de chlorure métallique; on chauffe au bain-marie pendant 12 heures, en remuant de temps en temps. La solution se décolore, et tout le métal est précipité sur l'amiante. On lave cette dernière par décantation, d'abord avec l'acide chlorhydrique dilué pour enlever les sels de sodium, puis avec l'eau bouillante jusqu'à cessation complète de la réaction du chlore. On essore, sèche, et divise à la main, puis on introduit le catalyseur ainsi préparé dans un flacon bouché à l'émeri. On prépare ainsi des catalyseurs renfermant 0,5, 1, 2 et 3% de métal.

b) *L'appareil.*

Les différents gaz qui entrent en réaction sont contenus dans des *gazomètres* de grande capacité, sur lesquels on a tracé une graduation qui permet d'évaluer le volume à chaque instant.

La *mesure du débit gazeux* est obtenue directement par les variations du niveau du gazomètre en fonction du temps, ce qui ne comporte pas

une grande précision pour une expérience de courte durée, mais ce qui est, par contre, suffisant quand on opère avec un volume de gaz considérable.

Pour des expériences plus précises, le débit est mesuré par un manomètre différentiel.

Dans certains cas, lorsqu'il s'agit de gaz solubles dans l'eau (ammoniacque, par exemple), le gazomètre est remplacé par un sac en caoutchouc contenant le gaz, que l'on fait dégager soit par pression, soit par aspiration; le manomètre différentiel est alors de rigueur.

c) *Épuration des gaz.*

1^o *Dessiccation*: Dans les réactions où il se produit de l'eau, la dessiccation des gaz, au début, n'est pas nécessaire (ammoniacque, protoxyde d'azote, bioxyde d'azote). Par contre, dans l'oxydation de l'anhydride sulfureux, les gaz doivent être exempts d'humidité, faute de quoi la réaction marche mal. La dessiccation se fait au moyen d'acide sulfurique suivi de chlorure de calcium, ce qui nous a donné des résultats suffisants.

2^o *Purification*: Elle doit toujours être faite sur les gaz qui entrent en réaction, à l'exception toutefois de l'oxygène dans l'hydrogène, et vice-versa, qui sont enlevés par le palladium.

On emploie ordinairement l'hydrogène et l'oxygène électrolytiques. Cet hydrogène renferme généralement 0,5% d'oxygène; l'oxygène contient jusqu'à 3% d'hydrogène.

Dans les deux cas, la purification se fait à l'aide du noir de palladium précipité sur des rondelles de biscuit de porcelaine, qui sont chauffées entre 500° et 600° par un four à résistance. Au sortir du tube, les gaz sont desséchés par du chlorure de calcium et par l'acide sulfurique. Après purification, l'analyse des gaz a régulièrement été faite, pour constater leur pureté. Dans les cas où une dessiccation absolue était nécessaire, celle-ci a toujours été vérifiée par pesée d'un tube en U renfermant du sodium métallique.

d) *Appareil à réaction.*

La catalyseur est introduit dans un tube peu fusible en verre de Bohême, placé dans un four à résistance cylindrique, dont le diamètre permet l'introduction d'un couple thermo-électrique pour les mesures de température. Ordinairement on se borne à mesurer la température du four, qui s'est montrée égale à celle du tube. Cependant quand la réaction est très exothermique, et que l'on veut mesurer la température du catalyseur, on utilise une canne moins volumineuse, que l'on place directement dans le tube. Le four a une longueur de 20 centimètres environ et un diamètre de 4 centimètres.

Le tube contenant le catalyseur, une fois introduit dans le four, est placé immédiatement après les appareils de dessiccation.

Les gaz, à la sortie du tube, sont reçus dans des absorbeurs, de forme variable.

La figure No 1 montre la disposition de l'appareil tel qu'il est monté pour l'oxydation de l'anhydride sulfureux.

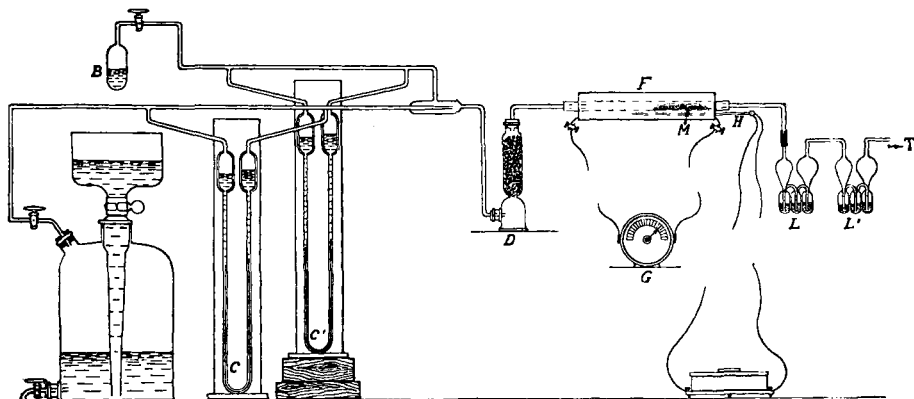


Fig. 1.

A = gazomètre; B = ampoule pour SO_2 ; C, C' = manomètres; D = tour à dessiccation; F = four; M = catalyseur; H = couple thermo-électrique; G = ampère-mètre; L, L' = absorbeurs; T = trompe à eau.

Dans l'exposé qui va suivre, nous avons divisé, ainsi que nous l'avons dit, nos recherches en deux groupes:

- le premier comporte l'étude des phénomènes d'oxydation;
- le second, celui des phénomènes de réduction.

Parmi les phénomènes d'oxydation étudiés, citons l'oxydation de l'anhydride sulfureux et celle de l'ammoniaque. Parmi les phénomènes de réduction, nous avons examiné la réduction de l'oxyde de carbone, de l'anhydride carbonique, du protoxyde d'azote et du bioxyde d'azote. Dans un but de comparaison, plusieurs de ces expériences ont porté à la fois sur le platine et le rhodium, de façon à établir l'action spécifique des deux catalyseurs.

Chapitre I — PHÉNOMÈNES D'OXYDATION.

§ 1. Oxydation de l'anhydride sulfureux.

Les expériences ont été faites dans les conditions suivantes: l'anhydride sulfureux employé est contenu à l'état liquide dans une ampoule pesée avant et après l'expérience. Cette ampoule porte un tube latéral, muni d'un robinet. Le débit, réglé par l'ouverture du robinet, est mesuré au moyen d'un manomètre différentiel. D'autre part, on utilise de l'oxygène purifié contenu dans un gazomètre et dont le débit est mesuré de la même façon. Les deux gaz sont ensuite mélangés, pour la dessiccation finale, dans la proportion de deux volumes d'anhydride sulfureux pour trois volumes d'oxygène.

L'absorption de l'anhydride sulfurique se fait dans une série de boules de *Liebig* renfermant de l'acide sulfurique à 98%, pesées avant et après l'expérience.

Dans plusieurs essais, nous avons, comme contrôle, dosé l'anhydride sulfureux non entré en réaction. À cet effet, on fait passer les gaz sortants dans une série de flacons laveurs, contenant une solution d'iode, dont l'excès est titré par l'hyposulfite de sodium.

Nous basant sur les expériences de *Knietsch*, nous avons marché avec un débit gazeux n'excédant pas 80 cm³ à la minute. Soit avec le platine, soit avec le rhodium, nous avons opéré avec un catalyseur à 7,5%, et nous avons obtenu les résultats suivants qui sont chacun la moyenne de 3 expériences:

L'équation de la réaction est: $2 \text{SO}_2 + 3 \text{O}_2 = 2 \text{SO}_3 + 2 \text{O}_2$.

Oxydation de l'anhydride sulfureux.

| <i>En présence de platine:</i> | | <i>En présence de rhodium:</i> | |
|--------------------------------|---|--------------------------------|---|
| Températures | % de SO ₂ oxydé en SO ₃ ou rendements | Températures | % de SO ₂ oxydé en SO ₃ ou rendements |
| 260° | 50,1 | 230° | 46,2 |
| 302° | 77,7 | 300° | 67,1 |
| 362° | 94,0 | 352° | 74,8 |
| 405° | 96,2 | 430° | 83,2 |
| 432° | 96,8 | 510° | 88,8 |
| 463° | 95,3 | 610° | 91,1 |
| 550° | 90,2 | 662° | 90,0 |
| 603° | 81,9 | | |

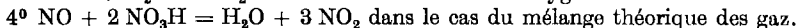
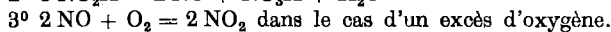
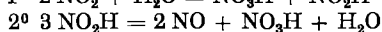
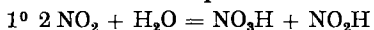
Nous discuterons ces résultats ultérieurement au point de vue théorique.

§ 2. *Oxydation de l'ammoniaque.*

Nous rappellerons au début quels sont les résultats obtenus par *Ostwald* qui, le premier, appliqua industriellement cette méthode. Il opéra d'abord avec du noir de platine, à des températures voisines du rouge, mais obtint des résultats défectueux, en ce sens que la réaction produisait du nitrate et du nitrite d'ammonium, ainsi que beaucoup d'azote libre. Il remplaça dans la suite, le noir de platine par du platine métallique, et c'est aujourd'hui, comme l'on sait, le procédé industriel adopté. Le platine est obtenu en feuilles très minces, et disposé en bagues, en lames, ou en tamis.

Nos expériences nous ayant démontré dès le début que le noir de platine, employé à des teneurs convenables, présente des avantages considérables à tous les points de vue, nous avons effectué nos recherches avec ce produit, ainsi qu'avec le noir de rhodium. Nous ferons remarquer tout de suite que, pour l'interprétation des résultats, nous pouvons absorber les gaz produits par l'oxydation dans l'eau, comme dans l'hydrate

de sodium. Dans ce dernier, le peroxyde d'azote donne un mélange de nitrate et de nitrite de sodium; d'après l'équation $2\text{NO}_2 + 2\text{NaOH} = \text{NO}_2\text{Na} + \text{NO}_3\text{Na} + \text{H}_2\text{O}$; dans l'eau par contre, il forme exclusivement de l'acide nitrique comme on le voit par les équations:



Nous avons fait tout d'abord une première série d'expériences¹⁾, puis le sujet fut repris ensuite avec la collaboration de B. Jablonski²⁾.

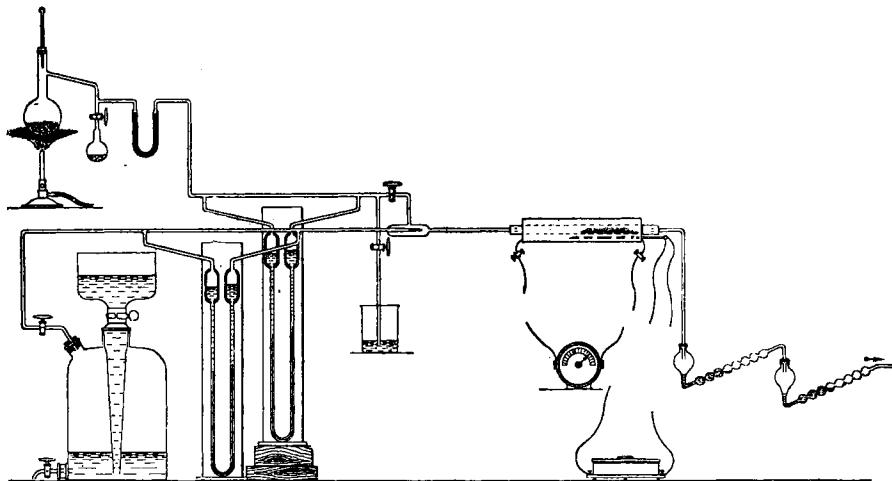


Fig. 2.

L'appareil dont nous nous sommes servis, est celui indiqué par la figure No 2. Le gaz ammoniac est obtenu en chauffant une solution concentrée d'ammoniaque à 80° environ. Le gaz passe dans un tube en U contenant de la potasse solide, puis dans un manomètre différentiel, à la sortie duquel il se mélange à l'oxygène dans les proportions voulues. Entre le manomètre et le four, une dérivation permet, en tout temps, le four étant isolé, de faire passer le gaz ammoniac dans une solution titrée d'acide chlorhydrique, et de contrôler ainsi, d'une façon très précise, les indications du manomètre.

L'absorption des produits d'oxydation de l'ammoniaque se fait, dans une solution titrée de soude caustique dont la quantité est calculée pour en avoir toujours un excès. Il se forme du nitrate et du nitrite de sodium. L'analyse se fait de la façon suivante:

Sur une partie aliquote de la solution de soude, dépouillée par ébullition de l'ammoniaque qui, éventuellement n'avait pas réagi,

¹⁾ Wenger et Urfer, Ann. chim. anal. **23**, 97 (1918), Paris; thèse Urfer.

²⁾ Jablonski, Oxydation de l'ammoniaque par le platine et le rhodium, thèse, Genève 1920.

on dose l'excès d'alcali par une solution normale d'acide chlorhydrique, en présence de phénolphtaléine.

Si l'on tient à connaître la quantité de nitrite formée, on la détermine sur une autre partie aliquote, par le permanganate de potassium.

N.B. — Dans les essais faits avec *Jablonski* la solution concentrée d'ammoniaque a été remplacée par du gaz ammoniac, contenu dans un sac en caoutchouc, le débit étant mesuré comme précédemment, au moyen du manomètre différentiel. Dans d'autres expériences postérieures que nous avons faites, on chauffait une solution d'ammoniaque qui dégagait le gaz ammoniac, et qu'on titrait avant et après l'opération, ce qui donnait le volume d'ammoniaque employé. Dans nos premières expériences, nous avons opéré pour le rhodium, comme pour le platine, avec de l'amiante à 3%.

L'expérience se faisait dans les conditions suivantes: On prenait 1 gr. d'amiante, qu'on introduisait dans un tube en verre de Bohême de 1 cm de diamètre. On chauffait jusqu'à 600°; puis à ce moment, on introduisait simultanément le gaz ammoniac et l'oxygène dans les proportions voulues; le catalyseur était porté à l'incandescence, et le restait pendant toute la durée de l'expérience. Le débit gazeux était de 650 à 700 cm³ par minute, vitesse maxima pour l'appareil, comme nous l'indiquerons plus loin.

Les résultats que nous donnons ci-dessous sont les moyennes de 4 séries d'expériences pour chaque température. Nous faisons remarquer, tout de suite, que, pour le rhodium, nous avons été obligés d'employer un excès d'oxygène, car dans ce cas, le rapport théorique des gaz donne lieu à une réaction trop violente. L'excès joue donc le rôle de gaz inerte.

Tableau des résultats.

| Température | NH ₃ oxydé en NO ₃ H en % | NH ₃ oxydé en NO ₂ H en % | Total de NH ₃ transformé en % |
|----------------------------|---|---|--|
| A) En présence de platine: | | | |
| 357° | 39,7 | 14,8 | 54,5 |
| 396° | 48,3 | 31,8 | 80,1 |
| 450° | 59,8 | 31,3 | 91,1 |
| 538° | 70,1 | 27,5 | 97,6 |
| 562° | 75,4 | 22,3 | 97,7 |
| 610° | 70,0 | 21,7 | 91,7 |
| B) En présence du rhodium: | | | |
| 330° | 0 | 2 | 2 |
| 380° | 30,2 | 8,1 | 38,3 |
| 445° | 38,1 | 12,0 | 50,1 |
| 560° | 45,4 | 19,3 | 64,7 |
| 620° | 47,2 | 22,2 | 69,4 |
| 662° | 48,8 | 20,9 | 69,7 |

Avant d'interpréter ces résultats, nous allons examiner les expériences faites en faisant varier les différents facteurs de la réaction.

EXPÉRIENCES AVEC LE PLATINE.
Action de la concentration du catalyseur¹⁾.

| Espace occupé par le catalyseur | Température initiale | Température finale | Rendement en % |
|--|----------------------|--------------------|----------------|
| <i>Série I. Concentration 0,5%.</i> | | | |
| 2 cm. | 520° | 620° | 56,13 |
| 3 cm. | 520° | 620° | 76,30 |
| 5 cm. | 520° | 620° | 65,45 |
| <i>Série II. Concentration 1% Pt.</i> | | | |
| 2 cm. | 520° | 625° | 77,33 |
| 3 cm. | 520° | 625° | 87,60 |
| 5 cm. | 520° | 625° | 80,9 |
| <i>Série III. Concentration 2% Pt.</i> | | | |
| 2 cm. | 520° | 640° | 92,66 |
| 3 cm. | 520° | 640° | 95,52 |
| 5 cm. | 520° | 640° | 94,07 |
| <i>Série IV. Concentration 3%.</i> | | | |
| 2 cm. | 520° | 640° | 96,93 |
| 3 cm. | 520° | 640° | 97,62 |
| 5 cm. | 520° | 640° | 97,22 |

Les tableaux qui précèdent montrent que les résultats les meilleurs sont obtenus avec une concentration à 3% du catalyseur.

Nous n'avons pas augmenté davantage la concentration parce que nous savions qu'à partir de 3% la réaction devenait trop énergique, et donnait lieu à des explosions.

Action de la température.

D'après ces expériences et comme les chiffres le laissent prévoir, au-dessus de 700°, les rendements baissent considérablement, et on peut admettre que pour un temps donné, le rendement est inversement proportionnel à la concentration du catalyseur :

| Concentration du catalyseur en Pt. | Température finale | Rendement |
|------------------------------------|--------------------|-----------|
| 0,5% | 700° | 48,71% |
| 1% | 720° | 44,94% |
| 2% | 720° | 41,60% |
| 3% | 725° | 40,63% |

¹⁾ Toutes ces expériences ont été faites dans les mêmes conditions en faisant passer 6 litres d'ammoniaque et 12 litres d'oxygène à l'heure.

Action de la vitesse du courant.

Les expériences ont été faites à la température de 520° avec 3 cm. de catalyseur, et avec des concentrations de 0,5 à 3% en platine.

| Concentration en platine | Température | Rendement |
|---|-------------|-----------|
| <i>Série I. Débit de 30 litres à l'heure, dont 10 litres d'ammoniaque et 20 litres d'oxygène.</i> | | |
| 0,5% | 520°—620° | 78,53% |
| 1% | 520°—625° | 88,63% |
| 2% | 520°—630° | 95,29% |
| 3% | 520°—640° | 97,21% |
| <i>Série II. Débit de 45 litres, dont 15 litres d'ammoniaque et 30 litres d'oxygène.</i> | | |
| 0,5% | 520°—625° | 78,72% |
| 1% | 520°—630° | 88,72% |
| 2% | 520°—635° | 94,97% |
| 3% | 520°—645° | 97,37% |
| <i>Série III. Débit de 60 litres, dont 20 litres d'ammoniaque et 40 litres d'oxygène.</i> | | |
| 0,5% | 520°—630° | 79,39% |
| 1% | 520°—635° | 88,01% |
| 2% | 520°—645° | 95,57% |
| 3% | 520°—650° | 97,22% |

Ces expériences montrent que le rendement croît avec la concentration du catalyseur, mais à partir d'un certain débit, les rendements ne sont pas influencés sensiblement par la vitesse du courant de gaz. Toutefois la quantité totale d'ammoniaque oxydée est absolument fonction de la vitesse de ce courant, et dans les conditions de nos expériences, nous avons pu transformer totalement dans le même temps et avec le même appareil, des quantités de gaz comprises entre 10 litres et 60 litres à l'heure, et nous aurions pu peut-être aller plus loin.

Ces expériences montrent bien quelle importance il y a, à marcher avec la plus grande rapidité possible.

Nous n'avons étudié l'influence du courant gazeux qu'à partir d'une certaine vitesse, car nous avons pu nous rendre compte qu'avec de faibles vitesses le peroxyde d'azote formé se dissocie.

Expériences avec le rhodium.

Nous avons répété les mêmes expériences avec le rhodium, la dispersion du catalyseur étant identique, mais avec des teneurs considérablement plus faibles, nos premières expériences nous ayant montré qu'avec les concentrations analogues à celles du platine la réaction était trop vive.

Nous avons donc préparé des catalyseurs à teneurs comprises entre 2 et 0,05%, les débits gazeux restant les mêmes.

Action de la concentration.

Série I. Débit 18 litres à l'heure, dont 6 litres d'ammoniaque et 12 litres d'oxygène.

| Concentration | Températures | Rendements |
|---------------|--------------|------------|
| 2% | 600°—720° | 59,685% |
| 1% | 600°—705° | 65,785% |
| 0,5% | 600°—680° | 85,29% |
| 0,2% | 600°—645° | 89,11% |
| 0,1% | 600°—635° | 92,52% |
| 0,05% | 600°—630° | 86,72% |

Cette série indique que le rendement maximum se fait avec le catalyseur à 0,1%.

Série II. 30 litres à l'heure, dont 10 litres d'ammoniaque et 20 litres d'oxygène.

| Concentration | Températures | Rendements |
|---------------|--------------|------------|
| 2% | 600°—755° | 43,69% |
| 1% | 600°—725° | 56,49% |
| 0,5% | 600°—700° | 77,085% |
| 0,2% | 600°—640° | 86,251% |
| 0,1% | 600°—635° | 93,68% |
| 0,05% | 600°—630° | 69,57% |

Ici encore, le rendement augmente lorsque la teneur du catalyseur diminue.

A remarquer qu'avec le catalyseur à 2%, le rendement est plus faible que dans la série précédente; ceci provient de ce que la réaction est trop vive, la température atteint 755°, ce qui amène la formation d'une certaine quantité d'azote libre.

Série III. 45 litres à l'heure, dont 15 litres d'ammoniaque et 30 litres d'oxygène.

| Concentration | Températures | Rendements |
|---------------|--------------|------------|
| 2% | 600°—780° | 31,255% |
| 1% | 600°—745° | 51,045% |
| 0,5% | 600°—710° | 66,68% |
| 0,2% | 600°—675° | 79,85% |
| 0,1% | 600°—650° | 94,56% |
| 0,05% | 600°—635° | 56,455% |

Cette série confirme la précédente; on remarquera que c'est avec un catalyseur à 0,1% que les rendements sont les meilleurs. Avec un

débit de 60 litres, la réaction était trop vive, et il aurait fallu peut-être abaisser la teneur du catalyseur.

Action comparée du platine et du rhodium.

Si nous comparons les résultats fournis par l'étude du platine et du rhodium, nous verrons que, d'une façon générale, les résultats marchent dans le même sens, mais que toutes choses égales d'ailleurs, le rhodium est infiniment plus actif que le platine.

Ainsi, si nous prenons l'expérience parallèle faite avec 15 litres d'ammoniaque et 30 litres d'oxygène, les résultats absolus obtenus avec un catalyseur à 0,1 de rhodium, sont sensiblement égaux à ceux fournis par un catalyseur de platine à 3%.

Sans doute, le rendement absolu du rhodium est resté de 3% inférieur à celui du platine, mais nous pensons qu'en modifiant les conditions de concentration et de rapidité, on arriverait à des résultats équivalents.

On remarquera qu'il existe entre les deux réactions une différence appréciable. Pour le platine, bien que le catalyseur s'échauffe, il faut maintenir la température par une source de chaleur. Pour le rhodium, il suffit d'allumer la réaction, et celle-ci se poursuit tout naturellement sans chauffage extérieur. On voit aussi que pour le platine la concentration optimum avec les débits atteints, est de 3%; avec le rhodium, elle est de 0,1% c'est-à-dire 30 fois plus faible¹⁾. Nous avons répété toutes ces expériences avec l'air, et trouvé que les résultats sont les mêmes, mais que seul le débit des gaz doit être modifié dans ce sens que la vitesse du courant gazeux doit être réduite de 4 à 5 fois.

Discussion théorique sur la catalyse oxydante.

Nous rappellerons les faits principaux qui nous paraissent jouer un rôle dans les catalyses étudiées.

1° Le noir de platine et le noir de rhodium ne sont pas des métaux purs, mais des mélanges de métal et d'oxydes.

2° Le noir de platine absorbe à froid 90 à 100 volumes d'oxygène et donne un oxyde PtO.

La chaleur dégagée à froid pendant cette absorption est de 17,6 calories par atome d'oxygène fixé, ce qui correspond à la chaleur de formation du protoxyde.

Rappelons encore qu'en chauffant vers 450° une lame de platine dans un courant d'oxygène sec, *Lothar Wöhler* a obtenu un enduit bleu noir de protoxyde de platine²⁾.

¹⁾ N.B. La différence de 1 à 30 s'entend pour le platine à l'état de noirs; pour le platine métallique tel qu'on l'emploie dans l'industrie elle est encore environ 100 fois plus considérable.

²⁾ *L. Wöhler*, B. 36, 3475 (1903).

Entre 350° et 400° le noir de platine absorbe encore 30 à 40 volumes d'oxygène, et donne un peroxyde PtO_2 , ou en tous cas, un mélange d'oxyde et de peroxyde¹⁾.

3° La mousse de rhodium chauffée au rouge, absorbe d'abord 15,3% de son poids d'oxygène, et se transforme en oxyde RhO , elle fixe ensuite 18% de ce gaz, pour donner à côté du protoxyde, le sesquioxyde (Rh_2O_3). Le mélange correspond à la formule Rh_5O_8 ($3\text{RhO} \cdot \text{Rh}_2\text{O}_3$)²⁾.

Le noir de rhodium qui s'oxyde incomparablement mieux que la mousse (son oxydation se fait à la température ordinaire déjà) donne lui aussi avec l'oxygène des mélanges d'oxydes complexes (mélange de protoxyde et sesquioxyde).

4° Pour le noir de rhodium, la dissociation de Rh_2O_3 commence entre 630° et 650° et suit le mécanisme de la dissociation de certains oxydes, ceux du plomb par exemple.

Pour le noir de platine, la dissociation du peroxyde commence entre 450° et 460° pour donner graduellement des composés de moins en moins riches en oxygène.

Quant à la destruction du protoxyde, fixé sur le métal (*Wöhler*), elle est complète à 560° dans une atmosphère d'oxygène.

5° Le platine métallique très fin n'absorbe pas l'hydrogène à la température ordinaire; la mousse de platine absorbe à froid 50 volumes de ce gaz, et le noir 114 volumes selon *Berthelot*³⁾, 310 volumes d'après *Ramsay, Mond* et *Shields*⁴⁾; sur ces 310 volumes, 200 s'unissent à l'oxygène combiné au métal, pour donner de l'eau.

Berthelot trouve que l'absorption des 114 volumes donne lieu à la production de 2 hydrures successifs; le premier Pt_{30}H_2 qui dégage 16,9 calories par atome d'hydrogène fixé, est destructible au rouge; le second Pt_{30}H_3 , qui dégage 8,7 calories par atome d'hydrogène, s'oxyde à froid.

6° La mousse de rhodium ne fixe pas d'hydrogène⁵⁾, le noir de rhodium, obtenu par réduction du chlororhodonate d'ammonium par l'hydrogène, absorbe ce gaz à froid, et s'échauffe ensuite à l'air par l'oxydation de l'hydrure formé⁶⁾.

Gutbier et *Maisch*⁶⁾ ont montré que la mousse de rhodium n'absorbe que des traces d'hydrogène. Selon nous, on est ici en présence d'une occlusion physique de l'hydrogène, puisque d'après ces auteurs, la quantité d'hydrogène absorbé ne dépasse pas celle de l'oxygène ou de l'azote, or le rhodium ne donne pas d'azoture. Pour le noir, une des trois formes sous lesquelles existe ce noir, fixe 206 volumes d'hydrogène

1) *C. Engler* et *L. Wöhler*, *Z. anorg. Ch.* **29**, 1 (1902).

2) *Leidié*, *Ann. chim. physique* [7], **17**, 280 (1889).

3) *Berthelot*, *C. r.* **94**, 1377 (1882).

4) *Trans. Roy. Soc. London* **186**, 675 (1896).

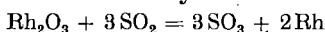
5) *Quenessen*, *C. r.* **139**, 795 (1904).

6) *B.* **52**, 2275 (1919).

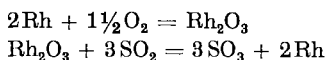
à 0° et 80 volumes à 200°, les deux autres fixent un peu moins d'hydrogène.

7° Chauffés au rouge, les hydrures de platine et de rhodium sont dissociés en hydrogène et en métal. Ceci dit, voyons quel peut être le mécanisme de l'oxydation. Prenons d'abord l'oxydation de l'anhydride sulfureux :

Dirigeons à 600° sur du noir de rhodium un courant d'oxygène, nous obtenons Rh_2O_3 , puis l'oxyde obtenu, un courant d'anhydride sulfureux, nous obtenons alors le trioxyde de soufre d'après la réaction :



Nous avons répété cette réaction alternante un très grand nombre de fois, toujours avec les mêmes résultats, et comme le mélange des deux gaz donne avec le rhodium un débit constant, le seul mécanisme possible est le suivant :



Le dégagement continu suppose implicitement que *les deux réactions sont concomitantes, et c'est là précisément le phénomène qui est propre à la catalyse*. Des expériences semblables peuvent être faites avec le noir de platine, mais à 400°.

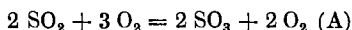
Or cette simultanéité n'est pas absolue, l'expérience montre en effet que, si à 600° le noir de rhodium s'oxyde avec une très grande rapidité, le gaz sulfureux lui, ne réduit pas instantanément le Rh_2O_3 en métal. Entre le commencement de sa réduction et sa fin, il se produit toute une série de combinaisons intermédiaires entre le rhodium et l'oxygène, du type $x\text{Rh}_2\text{O}_3 + y\text{Rh}$, x et y étant fonction de la température et de la durée de réduction. Ce sont ces mélanges de métal et d'oxyde qui devraient figurer dans nos équations, et non pas le métal Rh, qui n'a pas le temps de se produire pendant la réaction catalytique. Il en résulte qu'en résumé, le sesquioxyde de rhodium est réduit par l'anhydride sulfureux à l'état de $x\text{Rh}_2\text{O}_3 + y\text{Rh}$, lequel, en présence de l'oxygène mêlé au gaz sulfureux, régénère instantanément le sesquioxyde Rh_2O_3 . Parmi les oxydes intermédiaires susceptibles de se former on peut citer Rh_5O_6 , soit $\text{Rh}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{RhO}$ (*Berzelius*), et RhO ($\text{Rh}_2\text{O}_3 \cdot \text{Rh}$) *Claus*. Remarquons d'ailleurs que cette formation d'oxydes intermédiaires n'est pas particulière au rhodium et aux métaux de son groupe; on sait que les oxydes de fer, de platine et de plomb etc. qui sont fréquemment employés comme catalyseurs oxydants, donnent, quand on les chauffe dans un gaz réducteur, une série d'oxydes avant de produire le métal pur. Ce rôle joué par les oxydes intermédiaires est prouvé par les rendements.

Avec le platine, nous avons vu que les rendements sont encore faibles lorsque ce métal est à l'état de PtO , ils augmentent brusquement lorsque le platine passe à l'état de PtO_2 , et baissent de nouveau

lorsque cet oxyde commence à se dissocier, à tel point, qu'à une température de 800°, les rendements sont nuls.

Pour le rhodium, l'ascension est beaucoup plus régulière en fonction de la température, parce que ce métal ne donne pas de peroxyde.

Il reste maintenant à expliquer les motifs qui nous ont fait prendre un mélange de $2\text{SO}_2 + 3\text{O}_2$ pour le platine et le rhodium au lieu de prendre le mélange théorique. *Knietsch* a déjà démontré qu'avec ce dernier, on ne pouvait jamais oxyder complètement le gaz sulfureux, et selon la vitesse du courant, le maximum atteint oscillait entre 78 et 91%¹⁾. D'après *Knietsch* l'excès d'oxygène a pour effet d'éliminer totalement à l'état de SO_2 celui des deux composants qui est en moindre proportion, cela grâce à l'action de masse de l'autre composant. En effet, à 400°, le système $2\text{SO}_2 + 3\text{O}_2 \rightarrow 2\text{SO}_3 + 2\text{O}_2$ est réversible en présence de platine, puisqu'à 450° déjà, le rendement en anhydride sulfureux décroît. L'action de masse a alors pour but de déplacer l'équilibre de gauche à droite, et cela, pour la raison qu'en augmentant la pression de l'oxygène dans le système, on retarde ou l'on empêche même la dissociation de l'anhydride sulfurique. Il est vrai qu'il reste à indiquer pourquoi la réaction

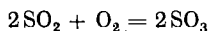


est réversible à 430°, en présence du platine, et à 630° environ, en présence du rhodium, alors que l'anhydride sulfurique, en l'absence de catalyseur, se dissocie à peine à 800°. Mr. *Knietsch*, qui a beaucoup étudié la question, voit un équilibre instable dans cette façon de se comporter de l'anhydride sulfurique, aux hautes températures, en l'absence de catalyseur.

Cet équilibre, analogue à la surfusion des liquides, serait rompu, par l'introduction d'une masse de contact, pour restituer l'équilibre stable.

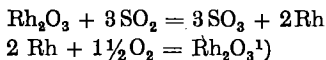
Comme chaque catalyseur (platine, palladium, iridium, oxydes métalliques) modifie d'une façon différente (et même très différente), la température de dissociation de l'anhydride sulfurique, — ou plutôt la température de la réversibilité du système (A) — il s'ensuit avec cette manière de voir, que l'on a autant d'équilibres stables de l'anhydride sulfurique que de catalyseurs, ce qui n'est pas des plus vraisemblables; mais, même en admettant qu'il puisse en être ainsi, l'hypothèse de Mr. *Knietsch* ne fait que reculer la difficulté sans la résoudre, puisque le problème revient alors à trouver le mécanisme de cette transformation catalytique d'un équilibre instable de l'anhydride sulfurique en un équilibre stable.

Nous ne ferons aucune hypothèse pour expliquer cette façon de se comporter de l'anhydride sulfurique en présence des catalyseurs; nous rappellerons simplement que ce n'est pas le système:



¹⁾ B. 34, 4069 (1901); Mon. sc. 1902, 297.

que nous devons étudier ici, mais bien, par exemple, les réactions suivantes :



Au-dessous de 600°, bien que s'oxydant déjà facilement, le catalyseur ne donne pas encore son maximum d'effet : à 600°, température à laquelle il fixe *le plus rapidement* l'oxygène, il permet d'atteindre un rendement en anhydride sulfurique de 91% ; mais vers 650° commence la dissociation de l'oxyde de rhodium, dissociation qui, cela va sans dire, augmente avec la température ; par conséquent, à partir de 650°, l'oxyde intermédiaire va être régénéré de plus en plus difficilement, de plus en plus *lentement*, et la courbe des rendements sera dès lors en décroissance.

Avec le platine les choses se passent de la même façon ; ici, la température du rendement maximum est 400°, parce qu'alors le métal fixe rapidement 40 volumes d'oxygène en plus des 100 volumes qu'il contient déjà ; vers 500°, comme l'expérience le montre, l'oxyde de platine commence à se détruire, et la courbe des rendements décroît²⁾. Du reste, si notre raisonnement concernant le rôle que nous faisons jouer au catalyseur dans ces réactions est exact, il ne s'appliquera pas seulement au cas de l'oxydation du gaz sulfureux.

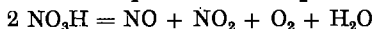
Voyons par exemple, comment se comporte un mélange d'alcool méthylique et d'oxygène en présence de noir de platine. Des expériences que nous avons répétées après divers auteurs (voir dictionnaire de chimie et ouvrages traitant de la catalyse) nous ont montré qu'à 200° l'alcool méthylique est oxydé en formaldéhyde ; à cette température, par conséquent, l'oxyde de platine intermédiaire est le protoxyde PtO ; à 400°, température à laquelle le platine se peroxyde, apparaît *brusquement* de l'acide formique. Nous répétons que nous n'avons fait que contrôler ces chiffres. Au delà de 500°, par suite de la destruction de l'oxyde de platine, les rendements en acide décroissent nettement.

Cas de l'oxydation de l'ammoniaque.

Remarquons tout d'abord que dans aucun cas, le gaz ammoniac ne peut s'oxyder suivant l'équation :



car à 300° déjà, l'acide nitrique se décompose complètement



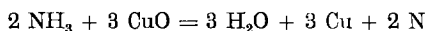
¹⁾ A dessein, nous raisonnons sur des composés bien définis du rhodium.

²⁾ MM. Wöhler, Foss et Phüddemann, B. 39, 3538 (1906), ont trouvé qu'en présence du palladium, le rendement maximum en anhydride sulfurique qui est dans ce cas de 80%, est obtenu à 700° ; vers 750°, la courbe des rendements décroît assez rapidement ; or, l'oxyde palladeux (nous avons dit que le noir de palladium donne rapidement au rouge au contact de l'oxygène une substance brune qui est l'oxyde palladeux) se décompose à 750° déjà, dans un courant d'air sec. (Voir Moissan, Traité de chimie minérale 5, 865 (1906)).

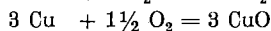
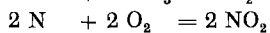
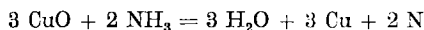
et il est évident, dans ces conditions, que les vapeurs de nitrate et nitrite d'ammonium, qu'on observe quelquefois au cours des expériences, sont dues à des réactions secondaires. D'autre part, les résultats que nous avons obtenus montrent clairement que l'oxydation de l'ammoniaque se fait autrement que celle du gaz sulfureux. On sait en effet que la masse de contact est portée à l'incandescence, et que le maximum des rendements se fait autour de 560° , et non pas aux environs de 400° , comme c'est le cas pour l'anhydride sulfureux. Il paraît donc, dans ces conditions, difficile d'attribuer la catalyse à un oxyde intermédiaire, qui fonctionnerait comme pour l'oxydation de l'anhydride sulfureux.

Rappelons, avant d'aller plus loin, quelques faits qui contribuent à éclaircir la situation :

On sait tout d'abord que lorsqu'on chauffe de l'oxyde de cuivre en présence de gaz ammoniac, il se forme du cuivre, de l'eau, et de l'azote suivant l'équation



A une température peu élevée (200°), l'oxyde CuO donne avec l'ammoniac sec de l'azoture vert Cu_2N_6 , et de l'eau. Au rouge enfin, l'oxyde cuivrique fonctionne comme catalyseur et oxyde un mélange de gaz ammoniac + oxygène en nitrate et nitrite d'ammonium. En réduisant l'oxyde cuivrique, l'ammoniaque met en liberté l'azote en quelque sorte naissant, qui par suite de ses propriétés chimiques, plus énergiques que celles de l'azote moléculaire, s'unit directement au métal. En effet, nous n'avons pas pu obtenir de l'azoture de cuivre, par l'union directe des éléments¹⁾. Au rouge, l'azoture de cuivre ne peut se former, puisqu'il se décompose à 400° déjà, et il ne se produit que de l'azote. Si maintenant cet azote naissant se trouve en présence d'oxygène, il s'oxydera en bioxyde et peroxyde d'azote et, rencontrant dans les parties froides de l'appareil de l'ammoniaque, formera du nitrite et du nitrate d'ammonium. Si le mélange gazeux est convenable, l'oxyde de cuivre peut continuer indéfiniment son action, car tandis qu'une partie de l'oxygène oxyde l'azote naissant provenant de la réduction de l'oxyde d'azote, une autre partie de l'oxygène régénère le catalyseur d'après les équations :



réactions qui sont concomitantes.

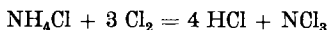
D'autres oxydes (fer, nickel, cobalt etc.) agissent comme l'oxyde cuivrique lorsqu'on les chauffe au rouge dans un mélange d'oxygène et d'ammoniaque.

Il s'agit maintenant de démontrer que l'azote naissant est susceptible d'exister, et qu'il jouit de propriétés chimiques plus énergiques

¹⁾ Warren, Ch. N. 55, 155 (1887).

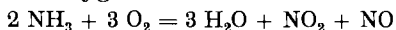
que l'azote ordinaire. Voici quelques exemples à l'appui de cette manière de voir :

On sait que le chlore est sans action sur l'azote, mais avec le chlorure d'ammonium, il forme de l'acide chlorhydrique et du chlorure d'azote d'après l'équation :

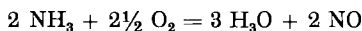


Pour expliquer cette formation de chlorure d'azote, on peut admettre que le chlore, par suite de sa grande affinité pour l'hydrogène, décompose le chlorure d'ammonium pour former de l'acide chlorhydrique, en libérant de l'azote atomique naissant, qui réagit immédiatement avec le chlore. Les données thermochimiques confirment d'ailleurs cette interprétation.

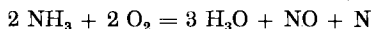
On peut encore donner une autre preuve tirée de l'oxydation de l'ammoniaque. En effet, en diminuant de plus en plus la quantité d'oxygène, on peut s'attendre à ne plus former du peroxyde d'azote, mais seulement des composés de moins en moins riches en oxygène, puis finalement de l'azote libre. L'expérience confirme entièrement ce qui vient d'être dit. Avec un mélange de deux volumes d'ammoniaque et de trois volumes d'oxygène on obtient



avec un mélange de 2 volumes d'ammoniaque et 2½ volumes d'oxygène on a :



et des mélanges encore moins riches donnent de l'azote et des oxydes d'azote



Ceci étant établi, voyons comment se passe l'oxydation de l'ammoniaque. Nous avons déjà montré que les noirs de platine et de rhodium absorbent beaucoup plus d'hydrogène que d'oxygène, et qu'ils sont déjà réduits à froid ou à une température peu élevée par l'hydrogène ou l'ammoniaque. Cette réduction forme d'abord du platine métallique et de l'eau, puis ce platine réagit sur l'ammoniaque pour former de l'hydrure de platine et de l'azote naissant. Ce dernier réagit à son tour immédiatement avec l'oxygène pour former du peroxyde d'azote NO_2 , lequel s'unit à l'ammoniaque en excès pour former du nitrate et du nitrite d'ammonium d'après la réaction suivante :



L'eau fournie dans la réaction est due à l'oxydation de l'hydrure, et c'est là la cause première de l'incandescence de la masse.

Si les noirs de platine et de rhodium fixent plus facilement l'hydrogène que l'oxygène, les hydrures sont très oxydables, puisqu'ils sont déjà oxydés à froid avec dégagement d'eau et de chaleur, tandis qu'à une température plus élevée cette oxydation se fait avec incandescence. Or les hydrogénations et oxydations simultanées et successives des

métaux indiqués étant exothermiques, ne tardent à porter au rouge la masse de contact. L'incandescence n'est donc pas la cause de l'oxydation de l'azote, mais la conséquence de l'oxydation des hydrures; si on augmente la proportion d'oxygène, on limite la formation des hydrures, et par conséquent la formation d'azote naissant, d'où une oxydation incomplète. En effet, avec un excès d'oxygène, le métal a une tendance à s'oxyder, et la réaction est beaucoup plus lente à partir d'un oxyde et d'ammoniaque qu'à partir de ce gaz et d'un métal hydrogénable.

Ainsi avec le noir de rhodium à 3%, et avec un mélange de 1 volume d'ammoniaque et de 4 volumes d'oxygène indispensables pour éviter les explosions, on obtient, à côté de l'oxyde d'azote, du nitrate et du nitrite d'ammonium. Si, par contre, on abaisse à 0,1% la teneur du catalyseur, on peut employer le volume théorique soit 2 volumes de gaz ammoniac et $3\frac{1}{2}$ volumes d'oxygène. Dans ces conditions, le rhodium ne s'oxyde pas, mais fixe l'hydrogène du gaz ammoniac et libère l'azote naissant, qui s'oxyde alors complètement; les rendements montent dans une très notable proportion. On remarque également une incandescence notable de la masse de contact, tandis que celle-ci est faible ou nulle quand le mélange gazeux renferme un excès d'oxygène. Au-dessus de 500°, et en présence d'un excès d'oxygène, le noir de platine se comporte comme un oxyde, et donne comme produit d'oxydation du nitrate et du nitrite d'ammonium. Par contre, avec le platine métallique utilisé en spirale ou en lames, la réaction marche encore, parce que le platine est alors inoxydable, et ne peut fonctionner que comme un métal hydrogénable. Nous remarquerons également que le palladium dans l'oxydation du gaz ammoniac, agit comme un oxyde, car l'hydrure se dissocie à 260°. Le catalyseur garde alors une couleur brune, qui est celle du protoxyde PdO.

Chapitre II — PHÉNOMÈNES DE RÉDUCTION.

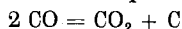
Dans les réductions, on peut s'attendre à deux catégories de phénomènes; d'une part, à une simple fixation d'hydrogène par addition, soit à une hydrogénation; d'autre part, à une réduction véritable, c'est-à-dire à un départ d'oxygène avec formation d'eau. Les expériences sur les phénomènes de réduction ont été faites avec la collaboration de B. Schenkel¹⁾.

Réduction de l'oxyde de carbone CO.

La disposition générale des expériences reste identique à celle précédemment indiquée, le catalyseur à base de rhodium était à 5%, la longueur de ce dernier 3 cm. Les gaz entrant en réaction étaient de l'hydrogène pur, et de l'oxyde de carbone préparé en chauffant du formiate de sodium avec de l'acide sulfurique.

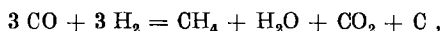
¹⁾ B. Schenkel, Contribution à l'étude du pouvoir catalytique du rhodium, thèse 697, Genève 1922.

Nous avons tout d'abord fait passer tout lentement de l'oxyde de carbone sur le catalyseur en l'absence d'hydrogène; on constata alors que, dans ces conditions, il se formait un dépôt de charbon et qu'il se dégagait de l'acide carbonique d'après l'équation:

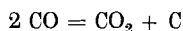


Lorsqu'on introduit l'hydrogène dans la proportion de $\text{CO} + \text{H}_2$ (par exemple gaz à l'eau), on observe que deux phénomènes peuvent se produire:

1° Si le courant gazeux est faible, la réaction s'effectue dans le sens de



car la tension de la dissociation de la réaction:



atteint 99% à 450° et à la pression atmosphérique.

2° Si par contre le courant gazeux est rapide, il ne se forme pas de carbone, et la réaction se passe suivant l'équation:



Si maintenant on change les proportions des gaz et qu'on utilise le mélange théorique devant produire le méthane d'après l'équation $\text{CO} + 3\text{H}_2$, il n'y a jamais formation de charbon si le débit est rapide, et la réaction se passe intégralement comme suit:

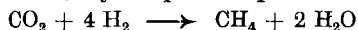


Le rendement est théorique, et on pourrait se servir de cette méthode pour la préparation du méthane. La réaction a été vérifiée même à la température de 600°. Avec le gaz à l'eau ordinaire, qui contient différentes impuretés, le catalyseur est rapidement détruit.

Au cours de la réduction indiquée, plusieurs réactions secondaires sont susceptibles de se produire, qui ont pour effet d'abaisser les rendements. C'est tout d'abord la réaction, découverte par Lang¹⁾, du méthane sur la vapeur d'eau. Nous avons en effet:



A une certaine température, il y a équilibre par suite de la réaction inverse



L'oxydation du méthane par la vapeur d'eau peut être atténuée par la rapidité du courant gazeux, de même que la dissociation de l'oxyde de carbone, comme nous l'avons déjà vu.

Réduction de l'anhydride carbonique CO_2 .

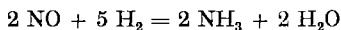
Les essais ont été faits avec le mélange théorique des gaz, et avec un catalyseur contenant 5% de rhodium. Dans aucun cas, l'incandescence du catalyseur n'a été constatée. La transformation du bioxyde de carbone en méthane se fait avec un dégagement de chaleur de 40 calories. Il semblerait que dans ces conditions, il suffirait d'amorcer la

¹⁾ Lang, Z. physikal. Ch. 2, 166 (1888).

réaction par un chauffage préalable, et que celle-ci devrait continuer d'elle-même. Il n'en est pas ainsi, parce que la réduction du bioxyde de carbone se fait beaucoup plus difficilement que celle de l'oxyde de carbone et à une température plus élevée. Les rendements sont toujours très mauvais, et atteignent au plus 20 à 25% (*Schenkel*).

Réduction du bioxyde d'azote NO.

Le bioxyde d'azote, qui a servi aux expériences, a été préparé en faisant réagir, à l'abri de l'air, une solution concentrée de nitrate de sodium sur une solution sulfurique de sulfate ferreux. Le gaz analysé renfermait 99% de NO. Il était mélangé dans un gazomètre avec la quantité théorique d'hydrogène pur, pour former de l'ammoniaque d'après l'équation :



Lorsqu'on dirige un tel mélange sur le catalyseur, on constate à 250° déjà, la formation de vapeurs blanches, mélange de bioxyde d'azote et d'ammoniaque. A 320°, le catalyseur devient incandescent, et la réaction continue d'elle-même lorsqu'on cesse de chauffer le four. On constate alors que tous les gaz dégagés sont absorbés dans un flacon laveur contenant de l'acide chlorhydrique, à l'exception de quelques bulles de gaz qui proviennent d'un excès d'hydrogène dans le mélange. Si on arrête le débit gazeux, l'incandescence du catalyseur cesse, mais aussi longtemps que la température de ce dernier n'est pas descendue au-dessous de 320°, le catalyseur se rallume aisément. La température du catalyseur à l'incandescence est beaucoup plus élevée, et varie avec l'intensité du débit. Dans les expériences suivantes on prenait chaque fois 10 litres des gaz mélangés en proportion convenable pour donner la quantité théorique d'ammoniaque; on portait la température du four à 320°, puis le catalyseur une fois incandescent, on arrêta le chauffage et mesurait alors la température interne de ce catalyseur au moyen d'un couple thermo-électrique qui plongeait dans celui-ci. Voici sur la page suivante les résultats obtenus en fonction du débit et de la teneur du catalyseur; les températures indiquées sont celles du catalyseur lui-même.

Ces résultats montrent que la réduction du bioxyde d'azote en ammoniaque avec le rhodium comme catalyseur, est quantitative, et le reste pour des teneurs oscillant entre 5% et 0,5% de ce catalyseur. Au-dessous de cette teneur, les rendements baissent, et avec un catalyseur à 0,05% le rendement est insignifiant, et la réaction ne se poursuit pas d'elle-même. Au cours de ces expériences, nous avons pu constater qu'au dessus d'un débit de 45 litres à l'heure, la réaction est trop violente, et qu'au dessous de 9 litres, l'incandescence ne se produit plus. On remarque également qu'avec les teneurs indiquées, *l'élévation de la température au-dessus de 320° ne paraît pas influencer le rendement* quand les vitesses des gaz sont suffisamment grandes.

| Débit en litres à l'heure | Températures | Rendements en % | Débit en litres à l'heure | Températures | Rendements en % |
|-------------------------------|--------------|--------------------|--------------------------------|-----------------------------|--------------------|
| <i>Série I, rhodium 5%.</i> | | | <i>Série IV, rhodium 0,5%.</i> | | |
| 45 | 900° | 99,2 | 45 | 800° | 98,4 |
| 30 | 780° | 99,5 | 30 | 720° | 99,5 |
| 20 | 700° | 98,9 | 20 | 600° | 98,9 |
| 15 | 630° | 98,9 | 15 | 520° | 100 |
| 12 | 550° | 98,4 | 12 | 460° | 99,7 |
| 9 | 400° | 99,5 | 9 | 380° | 99,2 |
| <i>Série II, rhodium 2%.</i> | | | <i>Série V, rhodium 0,2%.</i> | | |
| 45 | 850° | 99,5 | 45 | 700° | 85,6 |
| 30 | 740° | 100 | 30 | 650° | 84 |
| 20 | 680° | 98,9 | 20 | 580° | 84,5 |
| 15 | 600° | 99,5 | 15 | 500° | 85 |
| 12 | 500° | 99,7 | 12 | 400° | 83,7 |
| 9 | 400° | 99,2 | 9 | La réaction ne continue pas | |
| <i>Série III, rhodium 1%.</i> | | | <i>Série VI, rhodium 0,1%.</i> | | |
| 45 | 820° | 98,9 | 45 | 600° | 62,3 |
| 30 | 720° | 99,2 | 30 | 540° | 59,2 |
| 20 | 650° | 99,7 | 20 | 460° | 63,4 |
| 15 | 580° | 98,4 | 15 | 400° | 60,3 |
| 12 | 450° | 99,5 | 12 | La réaction ne continue pas | |
| 9 | 400° | 98,9 | | | |

Réduction du protoxyde d'azote N₂O.

Le protoxyde d'azote a été préparé en chauffant du nitrate d'ammonium dans un ballon; les oxydes NO₂ et NO qui se forment en très petite quantité, sont enlevés par une solution de sulfate ferreux.

Le mélange gazeux employé est de 1 volume de protoxyde pour 4 volumes d'hydrogène. Les différentes concentrations du catalyseur ont été employées jusqu'à 0,2%, concentration à partir de laquelle la réaction ne se produit plus. Cette réaction va dans un sens tout différent de celle obtenue avec le bioxyde d'azote. A partir de 280° déjà, on voit se former de l'eau, puis l'incandescence de la masse apparaît à 330° et suivant le débit gazeux, la température monte très rapidement de 200° à 300°. Avec un débit maximum de 40 litres à l'heure, tout le protoxyde est décomposé, mais sans aucune formation d'ammoniaque, mais avec formation d'azote et d'eau d'après la réaction:



Au dessus de 40 litres à l'heure, il se forme de petites explosions locales, dont le nombre et la violence augmentent avec la rapidité des débits.

Nous avons fait répéter cette réduction par divers expérimentateurs, car certains auteurs prétendent avoir obtenu de l'ammoniaque par réduction du protoxyde d'azote en présence du nickel. *Lorsque nous*

avons opéré avec un protoxyde absolument pur, tous les résultats obtenus ont été négatifs, ce qui est conforme d'ailleurs aux observations de Sabatier et Senderens¹⁾. Nous avons vérifié également que le gaz résiduel était de l'azote pur, conformément à l'équation ci-dessus indiquée, et que la quantité mesurée de cet azote correspondait également exactement à l'équation.

CONCLUSIONS.

Ces expériences jettent un jour très spécial sur les conditions dans lesquelles l'azote peut s'unir à l'hydrogène, et sont particulièrement intéressantes pour la synthèse de l'ammoniaque. Tandis que le bioxyde d'azote se réduit quantitativement en gaz ammoniac, le protoxyde, dans les mêmes conditions, donne exclusivement de l'azote. Ce fait capital concorde avec les vues exposées antérieurement, et avec tout ce que l'on sait de l'union directe de l'azote soit avec l'oxygène soit avec l'hydrogène. Dans la destruction de la molécule de N_2O du protoxyde d'azote, l'azote libre qui se produit se trouve d'emblée à l'état de N_2 , c'est-à-dire à l'état moléculaire; dans la destruction de la molécule de NO du bioxyde d'azote, l'azote, par contre, est libéré à l'état atomique; c'est sous cette forme seulement qu'il paraît capable de réagir sur un autre corps. Le seul moyen de créer une affinité de l'azote pour d'autres éléments, est donc d'amener cet azote à l'état atomique; dans un travail que nous publierons prochainement sur la synthèse de l'ammoniaque, nous montrerons le bien fondé de cette manière de voir. Ce que nous venons de dire paraît d'ailleurs en harmonie avec les faits connus relativement à l'oxydation de l'azote sous l'influence de la décharge électrique²⁾. On sait, en effet, que dans aucun cas, il ne se trouve du protoxyde N_2O parmi les oxydes d'azote produits par cette oxydation. Si ce protoxyde venait à se former, il faudrait admettre ou bien que le bioxyde NO fixe de l'azote, ce qui n'a pas lieu, ou encore que la molécule N_2 fixe de l'oxygène ce qui n'est pas le cas également, démonstration nouvelle que la molécule N_2 n'est pas susceptible de réagir. Comme dans l'oxydation de l'azote par l'arc on obtient toujours un mélange du bioxyde NO et du peroxyde NO_2 , il faut donc admettre que c'est l'atome d'azote qui a réagi, et que le principal rôle de l'arc consiste à dissocier partiellement les molécules de N_2 en donnant des atomes de N , qui dès lors peuvent s'unir à l'oxygène. Cette explication bien entendu, est entièrement indépendante de tout phénomène d'ionisation, et de toute interprétation thermo-chimique avec lesquels elle n'est pas en désaccord³⁾.

¹⁾ C. r. **135**, 276 (1902).

²⁾ Briner et Durand ont démontré que sous l'influence de la décharge électrique l'azote se combinait indifféremment avec l'oxygène ou avec l'hydrogène. L'une des réactions est exothermique, l'autre endothermique à partir de N_2 , tandis qu'à partir des atomes N , la réaction est toujours exothermique. Voir E. Briner et E. L. Durand, J. chim. phys. **7**, 1 (1909); puis E. Briner, J. chim. phys. **12**, 109, 526 (1914).

³⁾ Voir également: E. Briner, A propos de la formation de l'ammoniaque aux températures élevées. Helv. **2**, 162 (1919).

Avant de terminer, nous signalerons quelques anomalies apparentes que nous avons enregistrées au cours de nos recherches. Tout d'abord, dans le cas d'oxydation de l'anhydride sulfureux, on voit que la courbe que l'on peut construire avec les chiffres que nous avons donnés, croît encore, alors que celle relative au platine est, dans les mêmes conditions, décroissante.

En second lieu, nous avons montré que nous oxydions totalement le gaz ammoniac au-dessus de 600° , alors que les équations d'équilibre qui se rapportent à la dissociation des deux gaz en réaction montrent qu'à cette température, l'ammoniaque et le protoxyde d'azote sont pratiquement dissociés. Enfin dans la réduction du bioxyde d'azote par l'hydrogène avec un catalyseur dont la température atteignait 900° , par suite de la réaction, le rendement en ammoniaque a été presque théorique, alors que l'on admet couramment que le gaz ammoniac est complètement dissocié à cette température.

En réalité, dans les trois cas que nous venons d'indiquer, on ne saurait faire intervenir les courbes d'équilibre. Nous avons donné des rendements en fonction de la température, ce qui est tout différent, les notions d'équilibre et de rendement ne devant être confondues. Nous ne doutons pas que l'anhydride sulfurique, le bioxyde d'azote ou l'ammoniaque, maintenus en vase clos à une température convenable (430° pour SO_3 en présence du platine, et 600° pour NO_2 et NH_3 par exemple) ne se dissocient, mais nous contestons que des gaz froids passant sur un catalyseur chauffé aient le temps de se mettre à la température de ce dernier, ce qui explique que la dissociation n'a, dans ces conditions, pas la possibilité de se produire. De fait nous avons constaté qu'un mélange convenable d'hydrogène et de bioxyde d'azote à une température de 20° environ, passant sur du rhodium porté à 900° avec une vitesse suffisante, ne se chauffe que de quelques degrés.

Nous poursuivons actuellement ces recherches sur le palladium, le ruthénium et l'osmium; elles feront l'objet d'une communication ultérieure.

Genève, Laboratoire de Chimie analytique de l'Université,
Mai 1925.

Höhere Terpenverbindungen XXV¹⁾.Zur Frage der Anhydridbildung und der Salpetersäureoxydation
der Abietinsäure

von L. Ruzicka, und M. Pfeiffer.

(26. VIII. 25.)

1. Zur Anhydridbildung.

E. Knecht und *E. Hibbert*²⁾ hatten durch Umkrystallisieren von französischem Kolophonium aus Eisessig eine Harzsäure vom Smp. 161° und $[\alpha]_D = -80^\circ$ erhalten, die in irreführender Weise „l-Pimarsäure“ benannt wurde. Man weiss dagegen durch die Untersuchungen von *G. Dupont*³⁾ sowie *Ruzicka, Balas* und *Vilim*⁴⁾, dass bei dieser Behandlung des französischen Kolophoniums nichts anderes als die Abietinsäure erhalten wird, die in ihren physikalischen und krystallographischen Daten mit der beim Umkrystallisieren des amerikanischen Kolophoniums aus Eisessig nach *Steele*⁵⁾ entstehenden Säure identisch ist. Es ist dies dieselbe Abietinsäure, die von *Ruzicka* und *Meyer*⁶⁾ durch Destillation im Hochvakuum des amerikanischen und von *Ruzicka* und *Schinz*⁷⁾ durch gleiche Behandlung des französischen Kolophoniums gewonnen wird. Von den verschiedenen Forschern werden für diese krystallographisch vollständig identischen Säuren nur wenig abweichende Smp. und $[\alpha]_D$ angegeben, sodass nur ganz geringfügige Unterschiede im sterischen Bau der Präparate vorhanden sein können.

E. Knecht und *E. Hibbert* (l. c.) beobachteten nun beim Erhitzen ihrer „l-Pimarsäure“ auf 180° einen Gewichtsverlust, der annähernd der Abspaltung von 1 Mol. Wasser auf 2 Mol. Harzsäure entsprach; die Analyse des so gewonnenen Rückstandes stimmte auf Harzsäureanhydrid $C_{40}H_{58}O_3$ (Ber. C 81,83 und H 9,99%). Das gleiche Resultat erzielten *Knecht* und *Hibbert* auch beim analogen Erhitzen einer aus amerikanischem Kolophonium gewonnenen Säure. *Ruzicka* und *Schinz*⁸⁾ erhielten dagegen beim Destillieren (also Erhitzen auf etwa 260--270°) der Abietinsäure aus amerikanischem Kolophonium ein Destillat, das die genaue Zusammensetzung der Ausgangssäure $C_{20}H_{30}O_2$ besitzt (Ber. C 79, 41; H 10,0%), und erklärten daher die Resultate von *Knecht*

¹⁾ XXIV. Mitt. vgl. *Helv.* **8**, 259 (1925).

²⁾ *J. Soc. Dyers Colourists* **35**, 148 (1919).

³⁾ *Bl.* [4] **29**, 723 (1921).

⁴⁾ *Helv.* **7**, 462 (1924).

⁵⁾ *Helv.* **5**, 317 (1922).

⁶⁾ *Am. Soc.* **44**, 1333 (1922).

⁷⁾ *Helv.* **6**, 665 (1923).

⁸⁾ *Helv.* **6**, 833 (1923); vgl. auch Diss. *Schinz*, Zürich 1924.

und *Hibbert* für fragwürdig, insbesondere aber die quantitative Anhydridbildung der Harzsäuren unter den oben angegebenen Bedingungen für ausgeschlossen.

*Knecht*¹⁾ glaubte nun diese Schlussfolgerung für unzulässig erklären zu dürfen, da angeblich von beiden Seiten verschiedene Harzsäuren angewandt worden seien; er übersah dabei leider, dass die Identität dieser Harzsäuren — wie oben ausgeführt wurde — zu den Grundtatsachen der Harzchemie gehört. *Knecht* gibt zugleich Beispiele an, dass auch beim Erhitzen von amerikanischem und französischem Kolophonium auf 180° beträchtliche Gewichtsverluste eintreten, die zwar nicht ganz genau dem für eine quantitative Anhydridbildung berechneten Wasserverlust entsprechen (statt der ber. 2,9% wurden gef. ca. 1,8—2,1%). Ebenso wird von *Knecht* als Resultat des Erhitzens von Harzsäuren auf 180°, die aus französischem und amerikanischem Kolophonium durch Umkrystallisieren aus Alkohol²⁾ gewonnen waren, angegeben, dass dabei Gewichtsverluste auftreten, die 2,07 bzw. 2,77% entsprechen, und nach *Knecht* auf eine glatte Anhydridbildung hinweisen sollten. Hervorzuheben ist dabei, dass *Knecht* die analytische Bestimmungsart des Wassers wieder nicht angibt, sondern nur von Gewichtsverlusten spricht.

Man könnte nun noch als letzte Erklärungsmöglichkeit der neuen *Knechtschen* Resultate die allerdings sehr unwahrscheinliche Annahme machen, dass sich die durch Umkrystallisieren von Kolophonium aus Alkohol gewonnene Harzsäure beim Erhitzen auf 180° anders verhält als die mittels Eisessig oder Destillation im Hochvakuum dargestellte.

Wir untersuchten daher in diesem Zusammenhange eine durch Krystallisieren eines hellen amerikanischen Kolophoniums zuerst aus Alkohol und dann aus Aceton gewonnene Harzsäure³⁾, die bei ca. 160° schmolz und $[\alpha]_D = +$ ca. 40° (in 5-proz. alkohol. Lösung) aufwies. Es wurden 10 gr dieser Säure 8 Tage bei 12 mm mit vorgeschaltetem Calciumchloridrohr auf 180° erhitzt. Die so behandelte Säure wurde dann im Hochvakuum unter Feuchtigkeitsausschluss destilliert, wobei die ganze Masse fast ohne Destillationsrückstand oder Vorlauf zwischen 210—215° überging und wie gewöhnlich zu einer glasigen Masse erstarrte. Eine bei 212° siedende Mittelfraktion wurde analysiert.

0,1234 gr Subst. gaben 0,3585 gr CO₂ und 0,1117 gr H₂O

C₂₀H₃₀O₂ Ber. C 79,41 H 10,00%

Gef. „ 79,27 „ 10,13%

Es konnte also beim Erhitzen dieser Säure keine auch nur einigermaßen beträchtliche Anhydridbildung stattgefunden haben.

¹⁾ J. Soc. Dyers Colourists **39**, 338 (1923).

²⁾ Früher krystallisierten *Knecht* und *Hibbert* aus Eisessig. *Knecht* übersieht augenscheinlich eine der Grundtatsachen der Harzchemie, nämlich die Verschiedenheit der aus Alkohol und der aus Eisessig krystallisierten Harzsäuren.

³⁾ *Ruzicka* und *Schinz*, Helv. **6**, 663 (1923).

Um schliesslich auch noch das Verhalten einer wohldefinierten, im Fichtenharz ursprünglich enthaltenen Säure kennen zu lernen, wurde noch reine Lävopimarsäure¹⁾ vom Smp. ca. 150° und $[a]_D = -282^{\circ}$ (in 5-proz. alkohol. Lösung) untersucht.

3,987 gr davon wurden unter Feuchtigkeitsausschluss während 3 Tagen auf 180° erhitzt und durch einen trockenen Wasserstoffstrom die entstandenen flüchtigen Produkte durch ein Calciumchloridröhrchen und einen Kaliapparat geleitet. Ersterer zeigte nach dieser Zeit eine Zunahme von 0,0466 gr, was einer Wasserabspaltung von $\frac{1}{5}$ Mol. entsprechen würde. Der Kaliapparat hatte um 0,0239 gr zugenommen, entsprechend $\frac{1}{22}$ Mol. CO₂. Es muss aber dahingestellt bleiben, ob diese Gewichtszunahmen infolge der langen Versuchsdauer nicht wenigstens teilweise auf die unvermeidlichen Versuchsfehler²⁾ zurückzuführen sind. Es wurde dann das Erhitzen noch 8 Tage fortgesetzt und dann im Hochvakuum destilliert. Neben einem 0,4 gr betragenden Vorlauf, der in der Hauptsache bei 150° siedet, geht die Hauptmenge, ohne Destillationsrückstand, bei 205—210° über. Eine Mittelfraktion gab genau auf C₂₀H₃₀O₂ stimmende Analysenwerte:

0,1218 gr Subst. gaben 0,3541 gr CO₂ und 0,1079 gr H₂O
Gef. C. 79,32 H 9,91%

Da also nach diesen, wie auch nach anderen hier nicht näher angeführten Versuchen die Harzsäuren bei tagelangem Erhitzen auf 180° nur zu einem geringen Teil zersetzt werden, und die abgespaltenen flüchtigen Produkte dem Gewichte nach zu etwa einem Drittel aus Kohlendioxyd und zu zwei Drittel aus Wasser bestehen³⁾, so wird es klar, dass einmal das Vorgehen von *Knecht*, den Gewichtsverlust der Harzsäure beim Erhitzen einfach als Wasserabspaltung anzugeben, unzulässig ist. Ferner ist es auch recht merkwürdig, dass *Knecht* überhaupt schon bei kürzerem Erhitzen so grosse Gewichtsverluste beobachtet.

Bei diesen Versuchen sind also folgende Punkte einzuhalten, wenn man sich vor Trugschlüssen bewahren will:

1. Verwendung von vorher bei 110° im Vakuum getrockneten Harzsäuren.

2. Bestimmung der abgespaltenen Substanzen nach zuverlässigen analytischen Methoden. Ferner ist zu beachten, ob das erhaltene „Wasser“ nicht auch noch wasserunlösliche Öle enthält, was bei allen unseren Versuchen der Fall war.

3. Es ist unzulässig, aus den Analysen des Rückstandes vom Erhitzen einer Harzsäure auf höhere Temperatur ohne weiteres eine Formel (wie z. B. die des Anhydrids) abzuleiten, denn die durch Zersetzung der Harzsäuren entstehenden Kohlenwasserstoffe erhöhen

¹⁾ *Ruzicka, Balas und Vilim*, Helv. 7, 458 (1924).

²⁾ Über die Beimengungen von Öl, die in diesem Wasser enthalten sind, vgl. unten.

³⁾ Über andere bei dem Erhitzen der Harzsäuren entstehenden flüchtigen Produkte, sowie über den Chemismus des Prozesses vgl. *Ruzicka und Schinz*, Helv. 6, 833 (1923).

den Kohlenstoffgehalt, und man kann so zu einem Gemisch von Harzsäure und Kohlenwasserstoff kommen, das ähnliche Analysenwerte wie das Anhydrid liefert.

Schliesslich ist noch zu betonen, dass natürlich auch die Bemerkungen *Knechts*, der unscharfe Smp. mancher Harzsäuren sei auf Anhydridbildung zurückzuführen, nicht der Richtigkeit entsprechen können, da in den wenigen Sekunden, die zum Schmelzen nötig sind, überhaupt keine irgendwie nennenswerte Zersetzung stattfindet. Der unscharfe Schmelzpunkt der Harzsäuren ist dagegen, worauf schon wiederholt hingewiesen wurde, auf die überaus leicht erfolgende Bildung von Isomeren beim Erhitzen gewisser Harzsäuren, besonders einiger in den ursprünglichen Naturharzen enthaltenen, zurückzuführen.

2. Oxydation der Abietinsäure mit Salpetersäure.

Trimellithsäure (II) wurde schon wiederholt als Produkt der Einwirkung saurer Oxydationsmittel auf Abietinsäure bezw. Kolophonium erhalten. So beschreibt *Schreder*¹⁾ die Bildung von Trimellithsäure bei der Behandlung von Kolophonium mit starker Salpetersäure in der Wärme, und *Emmerling*²⁾ erwähnt, dass er das gleiche Oxydationsprodukt aus krystallisierter Abietinsäure mittels Chromsäure gewonnen habe. Im Zusammenhange mit der Reten-formel ist die Entstehung der Trimellithsäure aus Abietinsäure wichtig für die Ermittlung des Kohlenstoffgerüsts dieses Diterpenabkömmlings. Denn eine derartige Oxydationsreaktion ist nur leicht verständlich, ausgehend von einer Abietinsäureformel, die im Ringe 3 keine Carboxylgruppe trägt. Und da nach *Ruzicka* und *J. Meyer*³⁾ auch der Ring 2 der Abietinsäure nicht als Bindungsort des Carboxyls in Betracht kommt, so kann diese Gruppe nur im Ringe 1 sitzen, eine Tatsache, die mit der allgemeinen Aufbauregelmässigkeit der Terpenverbindungen im Einklang steht (vergl. Formelschema I).

Da *Schreder* bei seiner Oxydationsreaktion vom amorphen Kolophonium ausgegangen ist und *Emmerling* die erhaltene Trimellithsäure nicht mit genügender Schärfe identifiziert hat⁴⁾, so war es nötig, die Einwirkung saurer Oxydationsmittel auf Abietinsäure von neuem zu untersuchen, und zwar dies um so mehr, als neuerdings *Aschan* und *Virtanen*⁵⁾ beim Behandeln von Abietinsäure mit Braunstein und Schwefelsäure sowie mit Salpetersäure keine Trimellithsäure isolieren konnten. *Ruzicka*, *Schinz* und *J. Meyer*⁶⁾ zeigten schon, dass sich im Gegensatz zu diesen Angaben bei der erstgenannten der von *Aschan* und *Virtanen* untersuchten beiden Oxydationsreaktionen sehr leicht in beträchtlicher Menge Trimellithsäure in reinem Zustande gewinnen lässt. Wir haben daher jetzt auch noch die Einwirkung von Salpeter-

¹⁾ A. 172, 98 (1874).

²⁾ B. 12, 1441 (1879).

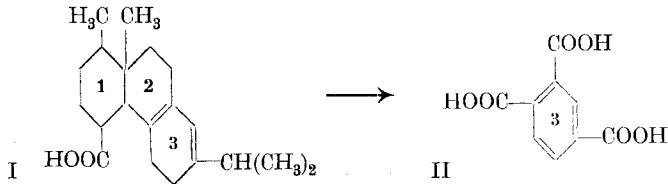
³⁾ Helv. 5, 581 (1922).

⁴⁾ Vgl. darüber Helv. 6, 1082, Anm. 1 (1923).

⁵⁾ A. 424, 200 ff. (1921).

⁶⁾ Helv. 6, 1077 (1923).

säure auf die Abietinsäure untersucht, und zwar fast genau nach den von *Aschan* und *Virtanen* eingehaltenen Bedingungen. Es wurde dabei



wieder mit Leichtigkeit in mindestens 10-proz. Ausbeute Trimellithsäure isoliert. Diese an und für sich geringe Ausbeute ist natürlich darauf zurückzuführen, dass der Ring 3 der Abietinsäure grösstenteils durch das energische Oxydationsmittel ganz zerstört wird.

120 gr Abietinsäure, die nach dem Verfahren von *Steele*¹⁾ aus amerikanischem Kolophonium hergestellt war, wurden mit 600 cm³ Salpetersäure ($d = 1,18$) 20 Stunden gekocht, dann nach Zusatz von 600 cm³ Salpetersäure ($d = 1,40$) das Kochen weitere 20 Stunden fortgesetzt und schliesslich nochmals 450 cm³ Salpetersäure ($d = 1,52$) in einigen Portionen während weiterem 40-stündigem Kochen zugefügt. Nachdem das Oxydationsprodukt durch Erhitzen am Wasserbade ganz von der Salpetersäure befreit war, wurde der zähe Rückstand in wenig heissem Wasser gelöst und die pulverig krystallinische Abscheidung, die man nach eintägigem Stehen abfiltrierte, aus Aceton umkrystallisiert. Das erhaltene Krystallpulver hatte einen Smp. von 226—227° und ist nach der Mischprobe mit Trimellithsäure identisch. Aus der wässrigen Mutterlauge der Trimellithsäure liesse sich wohl durch Verestern und fraktionierte Destillation der Ester eine weitere Menge dieser Säure gewinnen.

0,1314 gr Subst. gaben 0,2468 gr CO₂ und 0,0353 gr H₂O

$\text{C}_9\text{H}_6\text{O}_6$ Ber. C 51,42 H 2,86%
 Gef. „ 51,24 „ 3,00%

Dieser Befund ist um so bemerkenswerter, als auch *P. Levy*¹⁾ Abietinsäure nach der fast genau gleichen Vorschrift mit Salpetersäure oxydierte und dabei ein Oxydationsprodukt der Zusammensetzung C₈H₁₂O₄ vom Smp. 218° erhalten haben will. Die Analysenwerte *Levy's* sind C 55,78 und H 7,16%. Die Annahme *Levy's*, dass in seinem Oxydationsprodukt Hexahydro-phtalsäure vorliege, ist übrigens durch keinen direkten Vergleich mit dieser Säure geprüft worden und auch sonst durch keinen weiteren Beweis gestützt. Es muss somit dahingestellt bleiben, woraus das *Levy'sche* Oxydationsprodukt bestand. Es sei nur noch darauf hingewiesen, dass übrigens die Bildung von Hexahydro-phtalsäure aus Abietinsäure auf durchsichtigem Wege nicht gut denkbar ist.

Zürich, Chemisches Institut der Eidgen. Techn. Hochschule und
 Genf, Laboratorium der Firma *M. Naef & Cie.*

¹⁾ Am. Soc. **44**, 1333 (1922).

Höhere Terpenverbindungen XXVI¹⁾.

Über den Abbau der Abietinsäure mit Kaliumpermanganat und Ozon

von L. Ruzicka, Jules Meyer und M. Pfeiffer.

(26. VIII. 25.)

Durch die Untersuchungen einiger Umsetzungen der Abietinsäure konnte mit grosser Wahrscheinlichkeit gezeigt werden, dass die Zahl der für diese Harzsäure in Betracht kommenden Kohlenstoffgerüste auf vier beschränkt ist, denen ein gemeinsames Aufbauprinzip — Zusammensetzung aus 4 Isoprenskeletten — zugrunde liegt. Es konnten ferner einige indirekte Stützen für die Annahme der Lagerung der zwei Doppelbindungen der Abietinsäure im Ringe 2 (vergl. Formel I) angegeben werden²⁾. Daraus ergibt sich nun für den weiteren Gang der Konstitutionsaufklärung der Abietinsäure die wichtige Aufgabe zu prüfen, wie weit sich die Ergebnisse von Abbaureaktionen mit dem aufgestellten Formelschema in Einklang bringen lassen.

Die bisher bekannten Resultate der Einwirkung von Kaliumpermanganat und Ozon³⁾ auf Abietinsäure sind so dürftig, dass sich daraus kaum ein Schluss bezüglich des Kohlenstoffgerüsts ziehen lässt.

Die gelinde Einwirkung von Kaliumpermanganat auf die Abietinsäure führt zunächst zur Bildung einer Dioxysäure⁴⁾. Es war nun vor allem von Interesse, die nächsten Einwirkungsprodukte von Permanganat auf die Dioxysäure kennen zu lernen. Über die direkte Durchführung dieser Reaktion soll später berichtet werden; im folgenden sei nur die Frage erörtert, ob sich unter den Produkten energischerer Einwirkung von Permanganat auf die Abietinsäure Umsetzungsprodukte nachweisen lassen, die sich von der Dioxysäure ableiten. Letztere Verbindung wurde früher isoliert, indem man eine etwa 2—3 Atomen wirksamen Sauerstoffs entsprechende Menge Kaliumpermanganat zur Einwirkung brachte. Mehrere Versuche ergaben nun, dass Abietinsäure eine etwa 9—10 Atomen wirksamen Sauerstoffs entsprechende Menge dieses Reagens leicht verbrauchen kann. Die bei der Aufarbeitung solcher Ansätze erhaltenen wasserunlöslichen Oxydationsprodukte stellen farblose amorphe Pulver dar, aus denen sich bisher keine krystallisierte Substanz isolieren liess. Es wurden solche Produkte von verschiedenen

¹⁾ XXV. Mitt. vgl. Helv. **8**, 000 (1925).

²⁾ Ruzicka, Schinz und Meyer, Helv. **6**, 1077 (1923). Vgl. daselbst insbesondere die Kohlenstoffgerüste VI a—d auf S. 1082, sowie die Lage der Doppelbindungen in Formel IX auf S. 1084.

³⁾ Bezüglich der Ozoneinwirkung liegen lediglich von C. Harries kurze Bemerkungen ohne experimentelle Angaben vor, Z. ang. Ch. **33**, 322 (1922).

⁴⁾ Ruzicka und Meyer, Helv. **6**, 1097 (1923).

Versuchen nach gewissen Reinigungsoperationen¹⁾ zur Orientierung analysiert. Sowohl auf Grund der Analyse wie der Titration zeigte es sich, dass hier Produkte vorliegen, die eine ähnliche oder eine praktisch gleiche Zusammensetzung aufweisen, wie die von *O. Aschan*²⁾ isolierten Autoxydationsprodukte der Abietinsäure, denen von diesem Forscher die Bezeichnung „Kolophensäuren“ gegeben wird und die nach ihm eine homologe Reihe der allgemeinen Formel $C_nH_{2n-10}O_4$ darstellen sollen. Auch wir fanden vielfach Analysenwerte, die auf $C_{16}H_{22}O_4$ und $C_{17}H_{24}O_4$ hinweisen. *Aschan* vertritt ferner die Anschauung, dass diese „Kolophensäuren“ Oxyketoverbindungen darstellen, allerdings ohne diesbezügliche Derivate analysiert zu haben. Die von uns hergestellten amorphen Semicarbazid-Einwirkungsprodukte weisen Stickstoffwerte auf, die ca. 2% unter den für ein Semicarbazon obiger Säuren berechneten liegen. Zur weiteren Orientierung analysierten wir destillierte Methylester unserer Oxydationsprodukte, deren Zusammensetzung ungefähr dem Ester der Ausgangssäure entspricht. Die durch Verseifung der destillierten Ester wiedergewonnene Säure lieferte ein Semicarbazon, dessen Analysenwerte annähernd auf das Semicarbazon einer „Kolophensäure“ von ca. 18 C-Atomen stimmen. Wir sind aber trotzdem der Meinung, dass es sich hier um Zufallswerte handelt und dass sowohl unsere wie auch die *Aschan*'schen Verbindungen Gemische mehrerer Komponenten darstellen, jedenfalls halten wir die *Aschan*'sche Aufstellung einer homologen Reihe für ausserordentlich gewagt. Einen direkten Anhaltspunkt für die Annahme, dass in unseren Produkten ein Gemisch vorliegt, lieferte uns das Ergebnis der Einwirkung von Kaliumpermanganat auf den Methylester der Abietinsäure.

Die Untersuchung der Oxydation des Esters wurde von folgenden Erwägungen ausgehend unternommen. Resultate einer früher durchgeführten Oxydation der Abietinsäure mit einer nur 3 Atomen wirksamen Sauerstoffs entsprechenden Menge Permanganat zeigten, dass sich schon unter diesen gelinden Reaktionsbedingungen eine Dicarbonsäure bildet³⁾; es war also als sicher anzunehmen, dass auch in dem oben beschriebenen Einwirkungsprodukt der dreifachen Menge Permanganats (= 9—10 Sauerstoff) Dicarbonsäuren enthalten sein müssen, die entsprechend ihrem höheren Sauerstoffgehalte und geringerem Äquivalentgewichte die Zusammensetzung der im Oxydationsprodukt in grosser Menge sicher enthaltenen Keto-monocarbonsäure (die noch ein viertes Sauerstoff aufweist, vergl. unten) naturgemäss verschleiern. Bei Richtigkeit dieser Schlussfolgerungen war anzunehmen, dass die Keto-monocarbonsäure eine höhere Kohlenstoffzahl als 17—18 besitzen dürfte. Da man nun infolge der amorphen Beschaffenheit der untersuchten Produkte nicht sicher sein konnte, ob dieselben frei von Dicarbonsäure

¹⁾ Vgl. Experimenteller Teil.

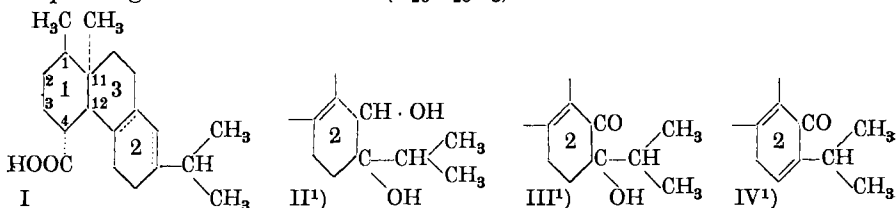
²⁾ B. 54, 867 (1921).

³⁾ Helv. 6, 1100 (1923),

seien, wurde zur vollständigen Entfernung derselben ein anderer Weg eingeschlagen, indem als Ausgangsmaterial der Oxydation Abietinsäure-methylester angewendet wurde. Das Ketoderivat der Monocarbonsäure musste dann als neutraler Ester im Reaktionsprodukt enthalten und durch Behandeln mit Sodalösung von den Dicarbonsäurederivaten (die hier als Estersäuren vorliegen sollten) leicht zu befreien sein.

Das nach diesen Gesichtspunkten hergestellte neutrale Oxydationsprodukt des Abietinsäure-methylesters wurde im Hochvakuum destilliert und weist nach Analyse und Methoxylbestimmung die ungefähre Zusammensetzung $C_{21}H_{32}O_4$ auf. Es wurde daraus durch Verseifung die Säure hergestellt, die amorph ist und ein amorphes pulveriges Semicarbazon liefert, dass sich nach der Analyse von der dem Methylester entsprechenden Säure $C_{20}H_{30}O_4$ ableitet. Diese Säure spaltet beim Erhitzen mit Essigsäure-anhydrid Wasser ab; es konnte nämlich aus dem Umsetzungsprodukte ein Semicarbazon erhalten werden, das annähernd auf die Formel des Semicarbazons einer Säure $C_{20}H_{28}O_3$ stimmt. Da so eine Reihe in nahem Zusammenhange stehender Produkte analysiert wurde, so darf wohl trotz deren amorpher Beschaffenheit mit einiger Wahrscheinlichkeit angenommen werden, dass im Einwirkungsprodukt von Kaliumpermanganat auf den Abietinsäure-methylester wie auch auf die freie Säure eine Keto-oxy-säure $C_{20}H_{30}O_4$ enthalten sei. Für die Oxygruppe ist auf Grund der leichten Wasserabspaltbarkeit tertiäre Bindungsart wahrscheinlich.

Die Entstehung einer solchen Säure lässt sich nun, ausgehend von der Dioxy-abietinsäure, gut erklären. Der hypothetischen Abietinsäureformel I entspräche die Dioxysäure II, die bei weiterer Oxydation die Keto-oxy-säure III ($C_{20}H_{30}O_4$) liefern könnte, woraus durch Wasserabspaltung die Ketosäure IV ($C_{20}H_{28}O_3$) resultieren würde.

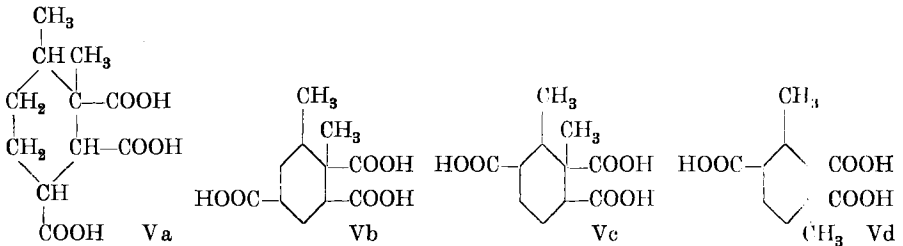


Bei der Einwirkung von der 9—10 Atomen wirksamen Sauerstoffs entsprechenden Menge Permanganat auf die Abietinsäure entstehen neben den wasserunlöslichen noch lösliche Oxydationsprodukte. Als wasserdampf-flüchtiges derartiges Produkt wurde Isobuttersäure in Form des Anilids identifiziert; ihre Bildung wird leicht begreiflich, wenn die Isopropylgruppe an einer Doppelbindung sitzt. Essigsäure entsteht dagegen auch nicht in Spuren. *P. Levy*²⁾ isolierte schon bei

¹⁾ Um Raum zu sparen, ist hier nur der Ring 2, an dem die Umsetzung stattfindet, formuliert.

²⁾ B. 42, 4305 (1909).

der Oxydation der Abietinsäure mit Permanganat eine flüchtige Fettsäure der Zusammensetzung $C_4H_8O_2$ in Form des Silbersalzes, ohne aber durch Vergleich eines krystallisierten Derivats die von ihm ausgesprochene Vermutung, dass Isobuttersäure vorliege, eindeutig bewiesen zu haben. Unter den nicht flüchtigen wasserlöslichen Oxydationsprodukten konnte eine Tricarbonsäure $C_{11}H_{16}O_6$ nachgewiesen werden. Diese Säure ist deutlich krystallinisch und liefert einen prächtig krystallisierenden Ester, der krystallographisch gemessen werden konnte. Sowohl die Analysen dieser beiden Verbindungen, wie auch das Äquivalentgewicht der Säure und das Molekulargewicht des Esters stimmen mit der angegebenen Bruttoformel überein. Als Konstitutionsformel leitet sich für eine Tricarbonsäure dieser Zusammensetzung, ausgehend von der Formel I der Abietinsäure, die Formel Va einer Dimethylcyclohexan-tricarbonsäure ab. Es ist natürlich klar, dass entsprechend den 4 möglichen Kohlenstoffgerüsten der Abietinsäure (vergl. Anm. 2 auf S. 637) für die Säure $C_{11}H_{16}O_6$ noch die Formeln V b—d in Betracht kommen.



Die Isolierung der Säure $C_{11}H_{16}O_6$ ist ziemlich mühsam, da sie begrifflicherweise in nur sehr geringer Menge bei der Oxydation der Abietinsäure entsteht. Etwas leichter und in etwas grösserer Menge kann sie gewonnen werden, wenn man Abietinsäure noch energischer mit Permanganat oxydiert. So wurde z. B. bei der Einwirkung einer etwa 24 Atomen wirksamen Sauerstoffs entsprechenden Menge Kaliumpermanganat auf Abietinsäure unter den wasserlöslichen Oxydationsprodukten neben Bernsteinsäure, deren Auftreten für die Konstitutionsaufklärung ohne besonderen Belang ist, die Säure $C_{11}H_{16}O_6$ erhalten. Ein weiterer Abbau dieser Säure zu o- oder m-Xylol, der noch versucht werden soll, wird über den bisher unbekanntem Bindungsort der zweiten Methylgruppe der Abietinsäure, die beim Dehydrieren mit Schwefel abgespalten wird, Aufschluss geben.

Weiter wurde noch die Einwirkung von Ozon auf die Abietinsäure in Kohlenstofftetrachloridlösung untersucht. Da bei der Spaltung des Ozonids amorphe Produkte entstehen, wurden diese verestert und dann destilliert. Man konnte so aber zu keinen einheitlichen Ver-

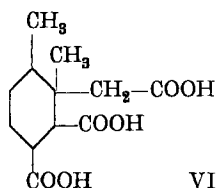
bindungen gelangen. Das im Hochvakuum bei ca. 200° siedende Ester-gemisch entspricht einer Dicarbonsäure der ungefähren Zusammensetzung $C_{17}H_{24}O_5$, ist also um etwa ein Sauerstoff reicher als die oben erwähnten Produkte der Permanganatoxydation (z. B. $C_{17}H_{24}O_4$). Über die wirkliche Zahl der Kohlenstoffatome dieser Spaltprodukte lässt sich keine bestimmte Aussage machen, sie kann höher als 17, aber jedenfalls nicht viel geringer sein. Dass sich wenigstens teilweise darunter Keto-Verbindungen vorfinden, ergibt sich aus der Bildung stickstoffhaltiger Umsetzungsprodukte mit Semicarbazid. Es folgt aus den Analysenwerten weiter, dass in der Hauptsache Dicarbonsäuren vorliegen, und da daneben auch die Entstehung von Aldehydsäuren bei der Spaltung des Ozonids sehr wahrscheinlich ist, so wurde, um vielleicht reinere, von den Aldehydverbindungen freie Spaltprodukte zu erzielen, zur Ozonisation des Abietinsäure-methylesters Zuflucht genommen. Die dabei zu erwartende Estersäure musste sich natürlich von dem Aldehyd-ester durch Alkali glatt trennen lassen. Zur Aufarbeitung wurden die sauren Spaltprodukte des Abietinsäure-methylesters vollständig verestert und destilliert. Es wurde so aber ein nur wenig von obigem verschiedenes Produkt (entsprechend einer Dicarbonsäure der ungefähren Zusammensetzung $C_{16}H_{24}O_5$) erhalten. Neben diesen höhermolekularen Verbindungen wurde als Spaltprodukt des Abietinsäure-ozonids Isobuttersäure als Anilid nachgewiesen.

Es wurde dann weiter versucht, ob sich nicht durch energische Einwirkung von Ozon ein einfacheres Spaltprodukt erzielen liesse. Man war ja keineswegs sicher, ob sich die Spaltprodukte der Abietinsäure bzw. des Methylesters von einem einheitlichen Ozonid oder aber von einem Ozonidgemische ableiten. Es wurde schon früher¹⁾ festgestellt, dass die zweifach ungesättigte Abietinsäure in unerwarteter Weise ein Triozonid (wenigstens der Analyse des Produkts nach) liefert. Dagegen fanden wir jetzt, dass aus dem Abietinsäure-methylester ein Ozonid entsteht, dessen Analysenwerte zwischen denen eines Mono- und eines Diozonids liegen. Um also sicherer zu sein, möglichst ein Endprodukt der Ozonisation zu gewinnen, wurde Abietinsäure-ester in Eisessiglösung ozonisiert, die Lösung zur Spaltung des Ozonids erhitzt und diese Operationen nochmals wiederholt. Es war so anzunehmen, dass beim zweiten Ozonisieren des Spaltproduktes, das vielleicht in der Hauptsache durch Öffnung der reaktionsfähigeren Doppelbindung der Abietinsäuremolekel gebildet wurde, auch die reaktionsträge Doppelbindung angegriffen wird. Die Spaltprodukte wurden durch fraktionierte Destillation der Methylester aufgearbeitet, wobei wieder die Hauptmenge aus hochsiedenden Produkten bestand, die etwa gleich sieden, wie die durch nur einmalige Ozonisierung erhaltenen, aber etwas sauerstoffreicher sind. Während z. B. das bei ca. 200° im Hochvakuum

¹⁾ Helv. 5, 331 (1922).

siedende Produkt einmaliger Ozonisierung etwa die Zusammensetzung $C_{18}H_{28}O_5$ ¹⁾ zeigt, weist jenes der zweimaligen Ozonisierung eine solche von $C_{18}H_{28}O_6$ ¹⁾ auf. Der um verschiedene Prozente höhere Methoxylgehalt des letzteren Estergemisches (ca. 23% gegen ca. 20% des ersteren) deutet im Zusammenhange mit dem höheren Sauerstoffgehalte darauf hin, dass die energischere Ozonisierung teilweise zur Bildung von Tricarbonensäuren geführt haben mag. Eine einheitliche Verbindung dieses Typus konnte dann tatsächlich aus dem Vorlaufe isoliert werden. Während schon die Analyse und Methoxylbestimmung der bei ca. 130° im Hochvakuum siedenden Esteranteile die Anwesenheit eines Tricarbonesters deutlich erkennen lassen, konnte nach der Verseifung dieser Fraktion eine gut krystallisierte Säure der Formel $C_{12}H_{18}O_6$ gewonnen werden. Es ist möglich, dass hier das höhere Homologe der mit Permanganat erhaltenen Säure $C_{11}H_{16}O_6$ (V) vorliegt, für welches dann die Formel VI in Betracht käme (bezw. eine der drei anderen Möglichkeiten analog den Formeln Vb—d). Bei der Entstehung dieser Säure müsste auch die Sprengung einer gewöhnlichen Kohlenstoffbindung stattgefunden haben, die man bei energischem Ozonisieren auch sonst schon beobachtet hat.

Der weitere Abbau dieser beiden Tricarbonensäuren dürfte für die restlose Konstitutionsaufklärung der Abietinsäure von Bedeutung sein. Jedenfalls bieten die geschilderten Abbauresultate der Abietinsäure eine weitere Stütze für die prinzipielle Richtigkeit des Formelschemas I, insbesondere für die Lagerung der zwei Doppelbindungen in oder an dem Ringe 2.



Es wird dabei angenommen, die reaktionsfähige Doppelbindung gehe vom gleichen Ringkohlenstoff aus, der das Isopropyl trägt. Für die reaktionsträge Doppelbindung ist entweder die Kondensationsstelle der Ringe 2 und 3 oder eine Lage, ausgehend von einem der beiden Kohlenstoffatome der Kondensationsstelle, am wahrscheinlichsten. Diese Lage würde auch die geringe Reaktionsfähigkeit dieser Doppelbindung gegen katalytisch erregten Wasserstoff und Kaliumpermanganat erklären.

1) Durch diese Formeln soll nur die ungefähre prozentische Zusammensetzung der Gemische ausgedrückt werden.

Experimenteller Teil.

Oxydation der Abietinsäure mit einer 10 Atomen Sauerstoff entsprechenden Menge Kaliumpermanganat.

422 gr der Säure¹⁾ wurden in 10 Liter 1-proz. Kalilauge gelöst und dazu unter Rühren mit der Turbine nach und nach eine Lösung von 1470 gr Kaliumpermanganat (= 10 Atome wirksamen Sauerstoffs) in 20 Liter Wasser zugefügt. Bis zur Zugabe des achten Sauerstoffs entfärbte sich die Lösung schon in der Kälte stets sofort. Die Permanganatzufuhr wurde bis zu diesem Punkte so geleitet, dass die Temperatur der Oxydationslösung nie über 30° stieg. Der neunte Sauerstoff wurde in etwa 12 Stunden aufgenommen, während der Verbrauch des zehnten durch gelindes Erwärmen der Lösung beschleunigt wurde. Nach dem Verschwinden der Permanganatfarbe wurde das Oxydationsgemisch zur besseren Abscheidung des fein suspendierten Braunsteins auf etwa 80° erwärmt, und nach dem Abfiltrieren oft mit heissem Wasser gewaschen. Eine Probe des Filtrats gab beim Sättigen mit Kohlendioxyd keinen Niederschlag, es waren also weder unveränderte Abietinsäure noch die durch Kohlensäure fällbaren Produkte gelinder Oxydation²⁾ in der Lösung vorhanden. Beim Ansäuern mit Salzsäure entsteht dagegen eine farblose flockige Fällung, die nach dem Abfiltrieren³⁾, Waschen mit Wasser und Trocknen im Vakuum 65 gr betrug.

1. Wasserunlösliche Oxydationsprodukte.

Die so erhaltenen 65 gr Substanz bestehen aus einem amorphen farblosen Pulver von ganz unscharfem Smp. Durch Digerieren mit Benzol in der Kälte und in der Siedehitze, sowie durch Fällen dieser Lösungen mit Petroläther können verschiedene Präparate hergestellt werden, die alle aus Gemischen bestehen und unscharf zwischen ca. 80 und 130° unter Zersetzung schmelzen. Zur Orientierung wurden einige solche Proben analysiert, wobei folgende Grenzwerte beobachtet wurden:

Gef. C zwischen 68,4 und 69,9%, H zwischen 8,4 und 8,6%, Äquivalentgew. durch Titration mit Natronlauge bestimmt zwischen 290 und 330

| | | | |
|-------------------|-------------|--------|-----------------|
| $C_{16}H_{22}O_4$ | Ber. C 69,1 | H 7,9% | Äquiv.-Gew. 278 |
| $C_{17}H_{24}O_4$ | „ „ 69,9 | „ 8,2% | „ „ 292 |
| $C_{18}H_{26}O_4$ | „ „ 70,6 | „ 8,5% | „ „ 306 |

Durch Behandeln mit Semicarbazid-acetat wurde aus dem Oxydationsgemisch ein amorphes Umsetzungsprodukt erhalten, das kein reines Semicarbazon darstellt, sondern auch stickstofffreie Körper enthält, und durch oftmaliges Umfällen aus konzentrierter methylal-

¹⁾ Hergestellt nach Helv. 5, 328 (1922).

²⁾ Vgl. darüber Helv. 6, 1102 (1923).

³⁾ Über die Verarbeitung der in der Mutterlauge befindlichen wasserlöslichen Produkte vgl. weiter unten.

⁴⁾ Es sind dies die Formeln der homologen „Kolophensäuren“ *Aschan's*.

koholischer Lösung gereinigt wurde. Kontrollanalysen zeigten, dass dabei mit fortschreitender Reinigung der Kohlenstoffgehalt ab- und der Stickstoffgehalt zunimmt. Das Endprodukt, das bei ca. 225° unscharf unter Zersetzung schmolz, ergab folgende Analysenwerte: C 62,5 H 8,0 N 9,2%, während sich z. B. für das Semicarbazon von $C_{18}H_{26}O_4$ 11,5% N berechnen.

Es wurde dann noch versucht, ob sich nicht etwa im Oxydationsgemisch enthaltene ungefähr gleichlösliche Substanzen durch verschiedene Siedepunkte der Ester trennen liessen. Zu diesem Zwecke führte man das Oxydationsprodukt durch Behandeln mit Natronlauge und Dimethylsulfat in die Methylester über und unterzog diese der fraktionierten Destillation im Hochvakuum. Fast die gesamte Menge sott zwischen 200—210° (0,5 mm), wovon eine Anfangs- (a) und eine Endfraktion (b) analysiert wurden:

| | | | | |
|---------------------------------|---------|--------|-------|-------------------------|
| | a) Gef. | C 70,7 | H 8,7 | CH ₃ O 10,3% |
| | b) „ „ | 69,4 | „ 8,5 | „ 11,8% |
| $C_{17}H_{24}O_4$ ¹⁾ | Ber. „ | 69,9 | „ 8,2 | „ 10,6% |
| $C_{18}H_{26}O_4$ ²⁾ | „ „ | 71,2 | „ 8,7 | „ 9,7% |

Diese beiden Endfraktionen wurden durch Kochen mit alkoholischem Kali verseift, die erhaltenen Säuren in die Semicarbazone übergeführt und diese dann mehrmals aus Methylalkohol umgefällt. Beide Semicarbazone werden so als amorphe Pulver vom unscharfen Smp. ca. 240° erhalten und wurden zur Orientierung analysiert:

| | | | | |
|--|---------------|--------|-------|---------|
| $C_{17}H_{25}O_4N_3$ (Semic. von $C_{16}H_{22}O_4$) | Ber. | C 60,9 | H 7,5 | N 12,5% |
| $C_{19}H_{29}O_4N_3$ (Semic. von $C_{18}H_{26}O_4$) | „ „ | 62,8 | „ 8,0 | „ 11,5% |
| | Semic. a Gef. | 63,9 | „ 7,9 | „ 11,8% |
| | Semic. b „ „ | 62,1 | „ 7,6 | „ 10,6% |

2. Wasserlösliche Oxydationsprodukte.

Nach dem Abfiltrieren des oben beschriebenen mit Salzsäure gefällten Niederschlages wurde die Oxydationslösung mit Soda alkalisch gemacht und am Dampfbade auf etwa 3 Liter konzentriert. Beim Versetzen mit Salzsäure wird wieder ein amorphes Pulver gefällt, das nicht weiter untersucht wurde. Die salzsaure Lösung extrahierte man dann erschöpfend im Extraktionsapparate mit Äther. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels schied sich aus der dickflüssigen Masse etwas Oxalsäure ab.

Zur Untersuchung der flüchtigen Säuren wurde der Extrakt im Hochvakuum auf 105° erhitzt und das Destillat bei -80° kondensiert. Das stark wasserhaltige Produkt wurde mit Thionylchlorid bis zum Aufhören der Chlorwasserstoffentwicklung am Rückflusskühler gekocht und dann durch Behandeln mit überschüssigem Anilin in Äther in üblicher Weise ins Anilid übergeführt. Dieses krystallisiert vollständig,

¹⁾ Der Methylester der Säure $C_{16}H_{22}O_4$.

²⁾ Der Methylester der Säure $C_{18}H_{26}O_4$.

schmilzt schon nach einmaligem Umkrystallisieren aus Wasser bei 104°, und ist nach einer Analyse und der Mischprobe mit dem gleich schmelzenden Isobuttersäure-anilid identisch. Der Mischschmelzpunkt mit Essigsäure-anilid liegt dagegen bei etwa 80°.

Bei einem anderen analog ausgeführten Oxydationsversuch wurde der dickflüssige ätherische Extrakt der wasserlöslichen Säuren nicht erhitzt, sondern zur Krystallisation stehen gelassen. Nach mehreren Monaten schieden sich allmählich geringe Mengen von Krystallen ab. Wenn man nach deren Abfiltrieren die Mutterlauge länger stehen lässt, so geht die Krystallabscheidung auch noch nach mehr als einjährigem Stehen gleichmässig vor sich und es werden dieselben Krystalle erhalten. Nach dem Waschen mit etwas abgekühltem Äther liegt deren Smp. bei 224° und bleibt beim Umkrystallisieren aus Aceton unverändert. Während des Schmelzens findet eine schwache Gasentwicklung statt und die Schmelze bleibt farblos. Die Krystalle sind in der Kälte in Äther, Chloroform und Wasser schwer löslich, in Alkohol leicht und in Essigester ziemlich schwer löslich. Analysiert wurden zwei verschiedene Präparate.

| | |
|--|---|
| | 3,290 mgr Subst. gaben 6,525 mgr CO ₂ und 2,06 mgr H ₂ O |
| | 3,217 mgr Subst. gaben 6,395 mgr CO ₂ und 1,99 mgr H ₂ O |
| | 18,56 mgr Subst. verbrauchten 23,4 cm ³ 0,01-n. Bariumhydroxydlösung |
| C ₁₁ H ₁₆ O ₆ | Ber. C 54,11 H 6,56% Äquiv.-Gew. 81,3 |
| | Gef. „ 54,11; 54,24 „ 7,00; 6,92% „ „ 79,3 |

Aus der Säure wurde über das Silbersalz der Trimethylester hergestellt und die vollständig erstarrende Masse aus tiefsiedendem Petroläther umkrystallisiert. Es werden so prächtig ausgebildete Krystalle vom Smp. 75° erhalten. Nach der Untersuchung, die wir den Herren *Prof. Dr. Niggi* und *Dr. Baier* (im mineralog. krystallogr. Institut der Techn. Hochschule Zürich) verdanken, sind diese Krystalle rhombisch mit a:b:c = 0,8289:1:0,9620.

| | |
|--|--|
| | 3,526 mgr Subst. gaben 7,615 mgr CO ₂ und 2,51 mgr H ₂ O |
| | 10,2 mgr Subst. in 108,6 mgr Campher gaben eine Smp.-depression von 15°. |
| C ₁₄ H ₂₂ O ₆ | Ber. C 58,70 H 7,73% Mol.-Gew. 286 |
| | Gef. „ 58,93 „ 7,97% „ „ 251 |

Oxydation der Abietinsäure mit einer 24 Atomen wirksamen Sauerstoffs entsprechenden Menge Kaliumpermanganat.

Die Abietinsäure wurde in der oben beschriebenen Weise von Anfang an bei gewöhnlicher Temperatur oxydiert und das Kaliumpermanganat allmählich im Laufe eines Monats in Wasser gelöst zugegeben. Gegen Ende erwärmte man das Gemisch tagelang auf etwa 30° bis zur vollständigen Entfärbung des Kaliumpermanganats. Nach dem Abfiltrieren des Braunsteins und oftmaligem Auswaschen des letzteren mit heissem Wasser wurde das Filtrat mit soviel Salzsäure versetzt, dass nur noch schwach alkalische Reaktion vorhanden war. Die Lösung wurde dann am Dampfbade soweit konzentriert, dass kalt eben noch die

anorganischen Salze gelöst blieben, und hierauf mit Salzsäure angesäuert. Nach dem Aufnehmen der nicht weiter untersuchten amorphen Fällung in Äther wurde die wässrige Lösung im Extraktionsapparate mit dem gleichen Lösungsmittel erschöpfend extrahiert. Aus dem dickflüssigen Auszug der so gewonnenen wasserlöslichen Säuren schieden sich beim Stehen Krystalle ab, die nach dem Abfiltrieren und Umkrystallisieren aus Wasser durch Smp. und Mischprobe von 184° als Bernstein-säure identifiziert wurden.

0,1019 gr Subst. gaben 0,1527 gr CO_2 und 0,0498 gr H_2O

$\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4$ Ber. C 40,67 H 5,10%
Gef. „ 40,91 „ 5,47%

Nach dem Abfiltrieren der Bernsteinsäure wurden die anderen Oxydationsprodukte über das Silbersalz mit Methyljodid verestert und die tiefersiedenden Anteile durch Destillation im Hochvakuum und dann bei 12 mm Druck fraktioniert. Es wurden so zwischen ca. $100\text{--}180^{\circ}$ (12 mm) einige Fraktionen abgetrennt, die nur wenige Prozente der angewandten Abietinsäure ausmachen. Die Hauptmenge der Ester besteht aus hochsiedenden Produkten. Die erwähnten tiefsiedenden Anteile wurden je mit dem dreifachen Volum konzentrierter Salzsäure versetzt, in der Absicht, durch nachheriges Erwärmen eine Verseifung der Ester herbeizuführen. Es wurde dabei aber die überraschende Beobachtung gemacht, dass die Salzsäure zunächst als Lösungsmittel wirkt, indem ölige Anteile der Ester in Lösung bleiben, während sich sofort eine krystallinische Fällung abscheidet. Diese war bei allen Fraktionen identisch und erwies sich nach dem Umkrystallisieren aus Petroläther als der im vorigen Abschnitt beschriebene, bei 75° schmelzende Trimethylester der Säure $\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{O}_6$, der mit dem analysierten Präparate gemischt keine Smp.-Depression gab.

Oxydation des Abietinsäure-methylesters¹⁾ mit Kaliumpermanganat in Acetonlösung.

31 gr Abietinsäure-methylester wurden in 400 cm^3 reinen Acetons gelöst, 100 gr gepulvertes Magnesiumsulfat und 100 cm^3 Wasser zugesetzt und zu diesem Gemisch unter Rühren mit der Turbine eine Lösung von 63 gr Kaliumpermanganat (entsprechend etwa 6 Atomen wirksamen Sauerstoffs) in 2 Liter Aceton und 600 cm^3 Wasser im Laufe von 20 Stunden unter Eiskühlung zugetropft. Die geringe Menge des danach nicht entfärbten Permanganats wurde durch Zusatz von etwas Methylalkohol zerstört, die Lösung von Braunstein abfiltriert, letzterer mit Aceton nachgewaschen und das Filtrat durch Evakuieren vom Aceton möglichst vollständig befreit. Der Rückstand wird in Äther aufgenommen und durch Schütteln mit verdünnter Natronlauge und Wasser von nur 2 gr betragenden nicht weiter untersuchten sauren Bestandteilen

¹⁾ Gewonnen nach *Ruzicka* und *Meyer*, *Helv.* **5**, 330 (1921), über das Silbersalz.

befreit¹⁾. Bei der Destillation des neutralen Produkts (15 gr) siedet die Gesamtmenge zwischen 225—235° (2 mm) als sehr zähflüssiges schwach gefärbtes Öl. Durch nochmaliges Destillieren wurde davon ein tiefer- (a) und ein höhersiedender (b) Anteil zwecks Analyse abgetrennt:

| | | | |
|-------------------|--------------|--------|---------------|
| $C_{21}H_{32}O_4$ | Ber. C 72,33 | H 9,25 | CH_3O 8,90% |
| a) | Gef. „ 72,9 | „ 8,9 | „ 9,1% |
| b) | „ „ 72,0 | „ 8,8% | |

Dieser Ester wurde durch Kochen mit alkoholischem Kali verseift und aus einem Teil der Säure durch 8tägliches Behandeln mit Semicarbazid-acetatlösung in der üblichen Weise das Semicarbazon hergestellt. Das amorphe Pulver wurde mehrmals bis zum konstant bleibenden Smp. von ca. 225° (unter Zersetzung) aus Methylalkohol umgelöst; es ist in diesem Lösungsmittel in der Kälte wesentlich weniger löslich als bei der Siedetemperatur.

| | | | |
|---|--------------|--------|----------|
| Analyse des Semicarbazons der Säure $C_{20}H_{30}O_4$: | | | |
| $C_{21}H_{33}O_4N_3$ | Ber. C 64,45 | H 8,44 | N 10,74% |
| | Gef. „ 65,6 | „ 8,2 | „ 10,9% |

Ein anderer Teil der beim Verseifen des Esters erhaltenen Säure wurde mit der gleichen Menge wasserfreien Natriumacetats und der doppelten Menge Essigsäure-anhydrid 15 Stunden gekocht, nach dem Erkalten mit Wasser und Äther geschüttelt und der in Äther lösliche Teil ins Semicarbazon verwandelt. Dieses wird nach mehrmaligem Umlösen aus Methylalkohol als amorphes Pulver vom Zersetzungspunkt ca. 240° erhalten und wurde analysiert.

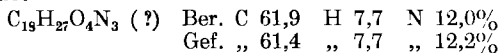
| | | | |
|----------------------|--------------|--------|----------|
| $C_{21}H_{31}O_3N_3$ | Ber. C 67,56 | H 8,31 | N 11,26% |
| | Gef. „ 67,1 | „ 8,2 | „ 10,5% |

Ozonisation der Abietinsäure.

11,3 gr Abietinsäure wurden in 150 cm³ Kohlenstofftetrachlorid bis zur deutlichen Blaufärbung der Lösung ozonisiert. Die Lösung wurde von dem abgeschiedenen Anteil des Ozonids, das die Hauptmenge ausmacht, abdekantiert und im Vakuum vom Kohlenstofftetrachlorid befreit. Beide Ozonide wurden getrennt durch mehrstündiges Erhitzen mit Wasser auf 100° gespalten und die wasserunlöslichen Spaltprodukte durch Aufnehmen in Äther gewonnen. Aus dem in Kohlenstofftetrachlorid unlöslichen Ozonid wurden so 8 gr (a) und aus dem löslichen Ozonid 1,5 gr (b) einer zähen gelben Masse erhalten. Die wässrigen Lösungen von der Spaltung der Ozonide wurden zusammen durch gelindes Erwärmen im Vakuum vom Wasser befreit, wobei 3,5 gr (c) Spaltprodukte erhalten wurden. Das Produkt b ist vollständig in kaltem Benzol löslich, vom Produkt a löst sich fast die Hälfte in Benzol. Die benzollöslichen Teile von a und b wurden zusammen ins Semicarbazon verwandelt. Das nach mehrtägigem Stehen erhaltene Pulver wurde durch Auskochen mit Äther von geringen Mengen löslicher Teile befreit und einige Mal aus Methylalkohol umgelöst,

¹⁾ Die Hauptmenge der sauren Oxydationsprodukte fiel wohl als schwerlösliches Salz aus und wurde nicht weiter untersucht.

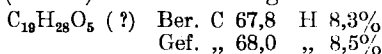
bis schliesslich ein amorphes Pulver vom Zersetzungspunkt ca. 225° gewonnen wurde.



Das Semicarbazon des in Benzol unlöslichen Teils von a und b liess sich nur schlecht reinigen und wurde daher nicht untersucht.

Die oben erwähnten wasserlöslichen Ozonidspaltprodukte (c) sind grösstenteils in Benzol unlöslich. Es wurde aus dem letzteren Anteil das Semicarbazon hergestellt, das wie oben gereinigt wurde und danach ein sich bei ca. 260° zersetzendes Pulver darstellt, das 12,5% N enthält.

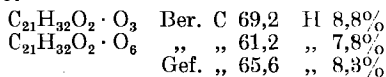
Da die analysierten Semicarbazonpräparate nur einen kleinen Bruchteil der Ozonidspaltprodukte darstellen, wurde zur besseren Kenntnis der Zusammensetzung der letzteren bei einem zweiten Versuche das aus dem in Kohlenstofftetrachlorid unlöslichen Ozonid gewonnene Spaltprodukt durch Kochen des Natriumsalzes in methylalkoholischer Lösung mit Methyljodid verestert. Der Methylester siedet grösstenteils bei 190—200° (1 mm) als schwach gefärbte sehr zähe Masse.



Das oben von den wasserlöslichen Ozonidspaltprodukten abgeseugte Wasser wurde in mit Eis und Kohlendioxyd-Äther gekühlten Vorlagen kondensiert. Es konnte aus diesem Destillat in der auf Seite 644 beschriebenen Weise in reichlicher Menge Isobuttersäure-anilid von Smp. und Mischprobe 104° erhalten werden, dessen Zusammensetzung noch durch eine Analyse bestätigt wurde.

Ozonid des Abietinsäure-methylesters.

0,7 gr Ester in 6 cm³ Kohlenstofftetrachlorid wurden während 22 Stunden unter Eiskühlung mit einem Ozonstrom behandelt, der nach *Harries*¹⁾ durch Waschen mit Natronlauge und Schwefelsäure abgeschwächt wurde. Die klare Lösung wurde hierauf mit soviel tief-siedenden Petroläthers versetzt, bis keine Trübung mehr entstand. Der abgeschiedene farblose pulverige Niederschlag wurde abfiltriert und nach dem Trocknen im Hochvakuum analysiert. Bei ca. 82° beginnt sich die Substanz unter Gasentwicklung zu zersetzen und liefert eine wasserklare Schmelze.



Ozonisation des Abietinsäure-methylesters in Kohlenstofftetrachlorid-lösung.

34 gr Ester, gelöst in 320 gr Kohlenstofftetrachlorid, wurden unter Eiskühlung 3 Tage mit Ozon behandelt, wonach die Lösung kein Brom mehr entfärbt. Die Hauptmenge des Ozonids bleibt in Lösung. Nach

¹⁾ B. 45, 936 (1912).

Zusatz von Wasser wurde das Kohlenstofftetrachlorid am Wasserbade abdestilliert und der Rückstand während einiger Stunden auf 100° erhitzt. Die Spaltprodukte wurden in Äther aufgenommen und mit verdünnter Sodalösung und Wasser geschüttelt. Beim Ansäuern der Sodalösung werden 24 gr einer öligen dickflüssigen Substanz erhalten. Durch weiteres Schütteln der ätherischen Lösung mit verdünnter Natronlauge und Wasser werden noch etwas über 1 gr Säure gewonnen. Nach dem Verdampfen der so von den sauren Spaltprodukten befreiten ätherischen Lösung werden über 9 gr neutraler Produkte erhalten.

Aus den neutralen Anteilen konnte kein einigermaßen gut charakterisierbares Produkt isoliert werden. Ein daraus hergestelltes Semicarbazon stellt ein amorphes Pulver vom ungefähren Zersetzungspunkt 110° vor und besitzt ca. 8,5% N.

Die sodalöslichen sauren Produkte werden durch Kochen des Natriumsalzes in methylalkoholischer Lösung mit Methyljodid verestert und der Ester dann im Hochvakuum destilliert. Nach einem ganz unbedeutenden Vorlauf siedet die Hauptmenge als sehr zähes schwach gefärbtes Öl zwischen 195—210° (1 mm). Es wurden verschiedene Fraktionen von zwei Versuchen analysiert:

| | | | |
|-----------------------|--------------|-----------|-------------------|
| $C_{18}H_{28}O_5$ (?) | Ber. C 66,7 | H 8,6 | $(CH_3O)_2$ 19,1% |
| | Gef. „ 65—67 | „ ca. 8,7 | CH_3O 19,8% |

Energische Ozonisation des Abietinsäure-methylesters in Eisessiglösung.

100 gr Abietinsäure-methylester, gelöst in 1 l Eisessig, wurden ozonisiert bis zum Verlust der Fähigkeit, Brom zu entfärben. Das Ozonid wurde hierauf durch allmähliches Erhitzen der Lösung auf 100° und schliesslich während einer Stunde auf 110° zersetzt. Durch die Eisessiglösung wurde dann nochmals 4 Tage ein Ozonstrom durchgeleitet und das Erhitzen in der gleichen Weise wiederholt. Nach dem Absaugen des Eisessigs im Vakuum unter gelindem Erwärmen wurde der Rückstand in Äther aufgenommen und zuerst mit verdünnter Sodalösung und dann mit 3-proz. Natronlauge geschüttelt (unter jedermaligem Nachschütteln mit Wasser). Die alkalischen Lösungen wurden mit Salzsäure angesäuert, mit Kochsalz gesättigt und mehrmals mit Äther ausgezogen. Man erhielt so 10 gr neutrales Produkt, 90 gr Säure aus der Sodalösung und 3 gr aus der Natronlauge. Alle diese Produkte sind dickflüssige Öle, wovon bisher nur der sodalösliche Hauptanteil näher untersucht wurde.

Letzterer enthält 8,9% Methoxyl und weist auf Grund einer Titration mit 0,1-n. Natronlauge ein Äquivalentgewicht von ca. 201 auf. Es wurde aus der ganzen Substanz das Silbersalz hergestellt und durch Kochen mit Methyljodid in ätherischer Lösung verestert. Dieser Versuch wurde wiederholt ausgeführt und bei der Aufarbeitung jedesmal trotz peinlichem Ausschluss von Feuchtigkeit ein beträchtlicher Teil der Säure unverestert regeneriert; es wurde dann mit diesem Anteil

die Veresterung noch zweimal wiederholt. Der so gewonnene Ester wurde schliesslich im Hochvakuum (1 mm) destilliert, wobei neben einem ca. 10 gr betragenden Destillationsrückstande folgende Fraktionen abgetrennt wurden:

| | | |
|------------------|--------|-------------|
| 1. Sdp. 120—140° | 0,5 gr | dickflüssig |
| 2. „ 140—170° | 3,6 „ | „ |
| 3. „ 170—200° | 11,2 „ | sehr „ |
| 4. „ 200—230° | 30,5 „ | zähflüssig |
| 5. „ 230—235° | 36,2 „ | „ |

Nach mehrmaligem Destillieren wurden folgende zwei Analysenfraktionen¹⁾ (a und b) abgetrennt und näher untersucht:

a) Sdp. 132—137° (0,5 mm)

| | | | |
|-------------------|-------------|-------|-------------------|
| $C_{15}H_{24}O_8$ | Ber. C 60,0 | H 8,0 | $(CH_3O)_3$ 31,0% |
| | Gef. „ 61,3 | „ 8,3 | CH_3O 27,4% |

b) Sdp. 203—205° (0,5 mm)

| | | | |
|-----------------------|-------------|-------|-------------------|
| $C_{18}H_{28}O_6$ (?) | Ber. C 63,5 | H 8,2 | $(CH_3O)_2$ 18,2% |
| | | | $(CH_3O)_3$ 27,3% |
| | Gef. „ 63,6 | „ 8,4 | CH_3O 23,3% |

Eingehender untersucht wurden nur die tiefsiedenden Anteile. Die Fraktionen vom Sdp. 125—140° und 140—155° (0,5 mm) wurden mit konz. Salzsäure versetzt, wobei sich nach mehrstündigem Stehen aus der Lösung schöne blättrige Krystalle abscheiden. Diese wurden nicht näher untersucht, sondern die beiden Ansätze getrennt in Bombenröhren zur Verseifung der Ester einige Stunden auf 100° erhitzt. Nach dem Verdampfen der Salzsäure durch Erhitzen am Wasserbade wird ein öliger Rückstand erhalten, der nach längerem Stehen teilweise krystallisiert. Durch Aufstreichen auf Ton wurde die Hauptmenge der öligen Anteile entfernt. Nach dem Waschen mit Aceton wurden die Krystalle aus dem gleichen Lösungsmittel umkrystallisiert. Die aus beiden erwähnten Fraktionen gewonnenen Krystalle waren nach Smp. und Mischprobe identisch. Der bei 215—216° liegende scharfe Smp. änderte sich nicht bei weiterem Umlösen. Mit der oben beschriebenen Tricarbonsäure $C_{11}H_{16}O_6$ von der Permanganatoxydation (Smp. 224°) gemischt tritt eine Depression des Smp. auf ca. 205° ein. Aus der Jodwasserstofflösung von der Methoxylbestimmung der Fraktion a wurde ebenfalls die Säure vom Smp. 215° erhalten.

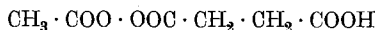
| | | |
|------------------------|---------------------|---------------------|
| 3,860 mgr Subst. gaben | 7,905 mgr CO_2 | und 2,51 mgr H_2O |
| 5,220 mgr Subst. gaben | 10,650 mgr CO_2 | und 3,39 mgr H_2O |
| $C_{12}H_{18}O_6$ | Ber. C 55,77 | H 7,09% |
| | Gef. „ 55,88; 55,67 | „ 7,27; 7,26% |

Die Säure wurde durch Umsetzung des Silbersalzes mit Methyljodid verestert, der erhaltene Methylester krystallisierte jedoch auch bei längerem Stehen nicht.

Zürich, Chemisches Institut der Eidg. Techn. Hochschule und
Genf, Laboratorium der Firma *M. Naef & Cie.*

¹⁾ Es sind hier Durchschnittswerte von Doppelbestimmungen angegeben.

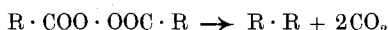
Die thermische Zersetzung der Acetyl-peroxyd-bernsteinsäure



von **Edwin Brunner**.

(26. VIII. 25.)

Fr. Fichter und *Eduard Krummenacher*¹⁾ haben die Hypothese aufgestellt, dass die elektrochemische Kohlenwasserstoffsynthese von *Hermann Kolbe* und die damit zusammenhängenden Reaktionen durch die intermediäre Bildung von Peroxyden und Persäuren an der Anode zu erklären sei, und diese Anschauung durch Versuche mit Acetyl-peroxyd, Propionyl-peroxyd und Propion-persäure gestützt. Zersetzungen von weiteren Peroxyden und Persäuren sind im hiesigen Laboratorium in der Folge mehrfach untersucht worden²⁾; der gewünschte Zerfall wurde in der Regel dadurch herbeigeführt, dass das betreffende Peroxyd rasch auf Temperaturen oberhalb seines Explosionspunktes erhitzt wurde, was die Bildung von Kohlenwasserstoffen im Sinne des Schemas



veranlasst, während andererseits die Herren *J. Boeseken*, *H. Gelissen* und *P. H. Hermans*³⁾ durch Einwirkung von Dibenzoyl-peroxyd auf die verschiedensten organischen Substanzen bei Temperaturen unterhalb des Explosionspunktes interessante und mannigfaltig abwechselnde Synthesen durch Einführung von Phenylresten in andere organische Molekel erzielt haben.

Wenn man die *Kolbe'sche* Kohlenwasserstoffsynthese durch die intermediäre Bildung von Peroxyden erklären will, so muss man auch die Fälle berücksichtigen, wo aus Gemischen von Salzen verschiedener Fettsäuren an der Anode ein synthetisches Produkt entsteht. Ich habe ein derartiges einfaches Beispiel herausgegriffen, und die elektrochemische Synthese durch die Darstellung und Zersetzung eines entsprechenden unsymmetrischen Peroxyds nachgeahmt.

W. v. Miller und *Hans Hofer*⁴⁾ erhielten durch Elektrolyse eines Gemisches von Kaliumacetat und Kalium-äthylsuccinat Buttersäure-äthylester II, mit einer Stoffausbeute von beinahe 70%, auf das ver-

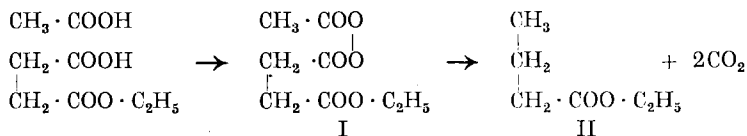
¹⁾ Helv. **1**, 146 (1918).

²⁾ *Fr. Fichter* und *Albert Fritsch*, Succinyl-peroxyd, Fumaroyl-peroxyd, Dibenzoyl-peroxyd, Helv. **6**, 329 (1923); *Fr. Fichter* und *Hans Reeb*, Cyclopropancarbon-persäure, Butter-persäure, Helv. **6**, 450 (1923); *Fr. Fichter*, *Albert Fritsch* und *Paul Müller*, Trichloroessig-persäure, Helv. **6**, 502 (1923); *Fr. Fichter* und *Ernst Stocker*, Benzolsulfo-persäure, Helv. **7**, 1064 (1924); *Wilhelm Dietrich*, Dibenzoyl-peroxyd, Helv. **8**, 149 (1925).

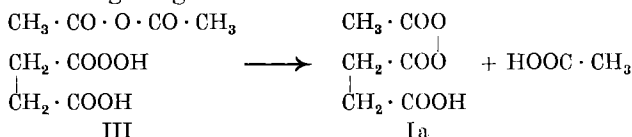
³⁾ R. **41**, 224 (1922); R. [4] **5**, 359 (1924); R. **43**, 869 (1924); B. **58**, 285, 476, 479, 764, 765, 770, 984 (1925).

⁴⁾ B. **28**, 2427 (1895).

brauchte Äthylsuccinat berechnet. Im Sinne der oben angeführten Hypothese wäre als Zwischenprodukt ein gemischtes Peroxyd der Essigsäure und des sauren Bernsteinsäure-äthylesters von der Formel I anzunehmen:



Ich versuchte, das Peroxyd I synthetisch aufzubauen; da mir aber die Unbeständigkeit der Abkömmlinge des Bernsteinsäure-mono-äthylesters Schwierigkeiten bereitete, ging ich dazu über, an Stelle des Peroxyd-esters I die entsprechende Peroxyd-säure Ia, die Acetylperoxyd-bernsteinsäure (saurer Acetyl-succinyl-peroxyd) darzustellen, was durch Einwirkung von Essigsäure-anhydrid auf Succinmonopersäure III gelang:



Darstellung von Succin-monopersäure.

Nach *A. M. Clover* und *A. C. Houghton*¹⁾ wurde zunächst aus Bernsteinsäure-anhydrid mit 7,5-proz. Wasserstoffperoxyd das saure Succinyl-peroxyd, $\text{HOOC} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COO} \cdot \text{OOC} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$ gewonnen. Ich fand den Smp. 128°, in Übereinstimmung mit den Entdeckern; das Präparat wies rund 80% Peroxydgehalt auf.

0,2559 gr Subst. verbrauchten 16,50 cm³ Na₂S₂O₃ vom Titer 1,058
entspr. 17,46 cm³ 0,1-n. Na₂S₂O₃

0,2929 gr Subst. verbrauchten 18,65 cm³ Na₂S₂O₃ vom Titer 1,058
entspr. 19,74 cm³ 0,1-n. Na₂S₂O₃

C₈H₁₀O₈ Ber. O 6,84%

Gef. „ 5,46; 5,32%; Peroxydgehalt 79,88; 77,89%

Das saure Succinyl-peroxyd liefert durch Hydrolyse beim Verühren mit Wasser bei 20—30° Succinmonopersäure²⁾ neben Bernsteinsäure. Im Verlauf einiger Stunden löst sich fast alles auf; die erhaltene Flüssigkeit wird im Vakuumexsiccator über Schwefelsäure zur Trockene verdunstet, mit Hilfe von Chloroform die etwas leichter lösliche Persäure von der Bernsteinsäure getrennt, und die Persäure aus einem Gemisch von Äther und Chloroform umkrystallisiert. Sie bildet etwa 5 mm lange Krystalle.

0,1262 gr Subst. verbrauchten 11,75 cm³ Na₂S₂O₃ vom Titer 1,589
entspr. 18,67 cm³ 0,1-n. Na₂S₂O₃

C₄H₆O₅ Ber. O 11,94%

Gef. „ 11,84%; Persäuregehalt 99,19%

¹⁾ Am. 32, 55 (1904).

²⁾ *A. M. Clover* und *A. C. Houghton*, loc. cit.

Darstellung der Acetyl-peroxyd-bernsteinsäure.

(saures Acetyl-succinyl-peroxyd, Formel Ia)

2 gr Succin-monopersäure werden mit 5 cm³ frisch destilliertem Essigsäure-anhydrid bei Zimmertemperatur geschüttelt, wobei sich nach und nach alles auflöst. Diese Lösung wurde im Vakuumexsiccator über Schwefelsäure bei Gegenwart von zerkleinerten Kaliumhydroxyd-stängelchen eingetrocknet; es hinterbleibt eine undeutlich kristallinische Masse von Acetyl-peroxyd-bernsteinsäure.

0,1871 gr Subst. verbrauchten 10,90 cm³ Na₂S₂O₃ vom Titer 1,589
entspr. 17,32 cm³ 0,1-n. Na₂S₂O₃

0,1744 gr Subst. verbrauchten 10,20 cm³ Na₂S₂O₃ vom Titer 1,589
entspr. 16,23 cm³ 0,1-n. Na₂S₂O₃

C₆H₈O₆ Ber. O 9,08%

Gef. „ 7,41; 7,44% Peroxydgehalt 81,6; 81,9%

Durch Anwendung hochprozentiger Succinmonopersäure, sorgfältiges Arbeiten und schliessliches Waschen mit absolutem Äther kann man die Acetyl-peroxyd-bernsteinsäure noch reiner bekommen. Sie schmilzt dann bei 72—75° und verpufft bei 120°; sie ist in Wasser praktisch unlöslich, schwer löslich in Äther, dagegen leicht löslich in Alkohol.

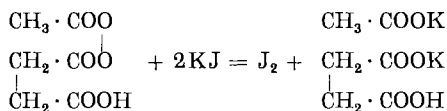
0,1286 gr Subst. verbrauchten 9,10 cm³ Na₂S₂O₃ vom Titer 1,589

entspr. 14,46 cm³ 0,1-n. Na₂S₂O₃, und 7,40 cm³ 0,1-n. NaOH
(statt ber. 7,30 cm³)

C₆H₈O₆ Ber. O 9,08%

Gef. „ 8,99%; Peroxydgehalt 99,0%

Die acidimetrische Titration stützt sich auf die Tatsache, dass nach der Reaktion mit Kaliumjodid saures Kaliumsuccinat neben Kaliumacetat vorliegt, nach:



Zur Elementaranalyse wurde die Acetyl-peroxyd-bernsteinsäure mit viel gepulvertem Kupferoxyd gemischt und auf eine lange Strecke im Verbrennungsrohr verteilt:

0,1573 gr Subst. gaben 0,2366 gr CO₂ und 0,0645 gr H₂O

C₆H₈O₆ Ber. C 40,89 H 4,58%

Gef. „ 41,01 „ 4,62%

Zersetzung der Acetyl-peroxyd-bernsteinsäure in der Hitze.

Schon eine kleine Probe der Acetyl-peroxyd-bernsteinsäure, auf dem Spatel in den Rand der Bunsenflamme geführt, lässt bei der Verpuffung den Geruch nach Buttersäure erkennen.

Zur genauen Prüfung der Explosionsprodukte bediente ich mich folgenden Apparates: Eine innen verzinnete Röhre aus Phosphorbronze von 165 mm Länge, 7 mm Wandstärke und 16 mm Lichtweite trägt

im obern Drittel ein Seitenrohr mit enger Bohrung, mit einem gut eingeschliffenen, fein regulierbaren Hahn. Durch den aufschraubbaren, dickwandigen Deckel (mit Zinnringdichtung) geht ebenfalls eine feine Bohrung, an die sich oben ein Rohr mit Präzisionshahn anschliesst, während ein dünnwandiges und enges Rohr nach innen bis fast auf den Boden der Bombe führt.

Diese Bombe wurde nun mit 0,5615 gr Acetyl-peroxyd-bernsteinsäure von 81,9% Reingehalt¹⁾, entsprechend 0,4598 gr $C_6H_8O_6$, beschickt, und, gut verschlossen, in ein auf 180° vorerwärmtes Paraffinbad eingesenkt und 10 Minuten dort belassen. Nach dem Herausnehmen und Abkühlen wurde der Überdruck durch einen gewogenen Kaliapparat entspannt und zum Schluss noch mit Hilfe des zentralen Rohres drei Stunden lang kohlendioxydfreie Luft durch Bombe und Kaliapparat gesaugt.

0,4598 gr Subst. gaben 0,2163 statt 0,2298 gr CO_2

Kohlendioxydausbeute: 94,12% der Theorie.

Aus dem Rückstand in der Bombe wurde durch sorgfältige Destillation mit Wasserdampf die Buttersäure übergetrieben und mit Phenolphthalein acidimetrisch titriert.

Die aus 0,4598 gr Peroxyd entstandene Buttersäure verbrauchte 23,10 cm³ 0,1-n. NaOH, entspr. 0,2034 statt 0,2299 gr $C_4H_8O_2$.

Buttersäureausbeute: 88,49% der Theorie.

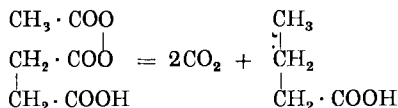
Die bei der Titration erhaltene Natriumbutyratlösung wurde eingeeengt und mit Silbernitrat daraus weisses flockiges Silberbutyrat gefällt.

0,0945 gr Subst. gaben 0,0521 gr Ag

$C_4H_7O_2Ag$ Ber. Ag 55,34%

Gef. „ 55,13%

Durch diese Analysen und den unverkennbaren intensiven Geruch der Buttersäure ist erwiesen, dass die Acetyl-peroxyd-bernsteinsäure in der Hitze fast glatt im Sinne des Schemas



zerfällt, was als Abbild der elektrochemischen Synthese des Buttersäure-äthylesters aus Kalium-äthylsuccinat und Kaliumacetat gelten darf, und was die intermediäre Bildung eines Peroxyds der Formel I an der Anode plausibel macht.

Es sei mir an dieser Stelle gestattet, Herrn Prof. Dr. *Fr. Fichter*, auf dessen Anregung hin die vorliegende Arbeit ausgeführt wurde, für seine vielen, bewährten Ratschläge meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Basel, Anstalt für Anorganische Chemie, August 1925.

¹⁾ Der Rest dürfte im Wesentlichen aus Bernsteinsäure bestanden haben.

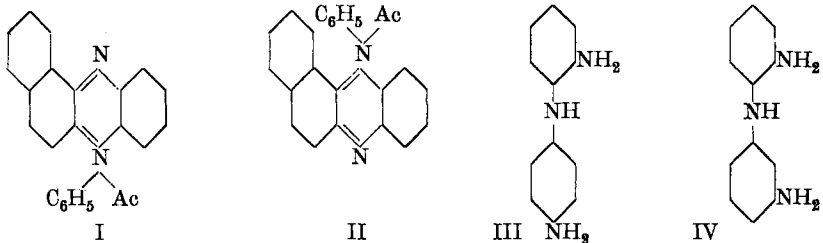
Neue Synthesen in der Gruppe der Chinonimidfarbstoffe VIII. Über das 18te Isomere des Rosindulins

von F. Kehrmann und Leo Listwa ¹⁾.

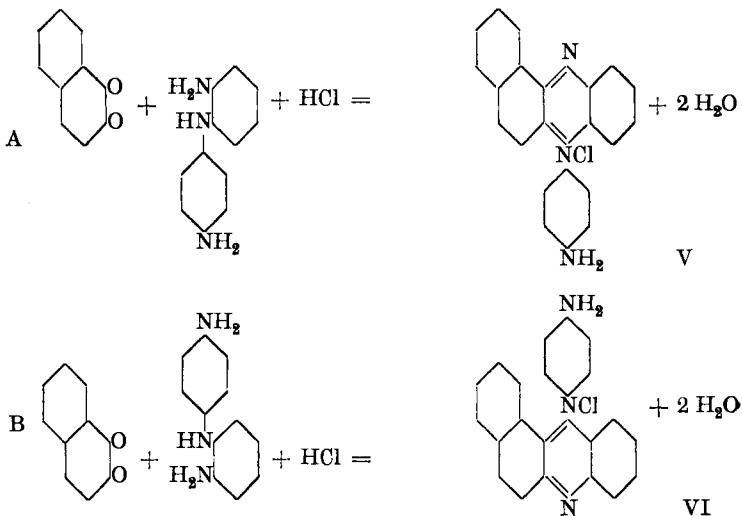
(31. VIII. 25.)

Von den 26 theoretisch möglichen Monaminen, die sich vom Phenyl-naphtho-phenazonium (I) und vom Iso-phenyl-naphtho-phenazonium (II) ableiten, sind bisher 17 dargestellt worden.

Es ist uns gelungen, ein neues Isomeres, demnach das 18. Iso-rosindulin, auf folgendem Wege zu erhalten:



β -Naphthochinon kondensiert sich mit dem Diamino-diphenylamin der Formel III, entsprechend den folgenden beiden Gleichungen A und B:



¹⁾ Auszug aus der Diss. von L. Listwa, Lausanne 1925.

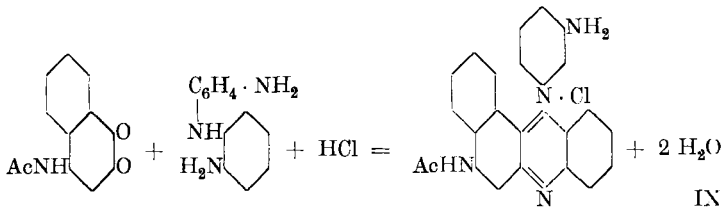
unter Bildung zweier Iso-rosinduline (V und VI). Von diesen ist das nach Gleichung A entstandene Iso-rosindulin schon vor mehreren Jahren¹⁾ auf einem Umwege über 4-Amino-1,2-naphthochinon dargestellt worden, während das nach Gleichung B gebildete Isomere bisher nicht erhalten werden können.

Wir haben ferner versucht, das Diamino-diphenylamin der Formel IV²⁾ mit β -Naphthochinon zu kondensieren, um so ein weiteres Isomeres, das 19., welchem die Formel VII zukommen würde, darzustellen. Leider haben wir hier ebensowenig, wie früher *Kehrmann* und *Ott*³⁾ die einem befriedigenden Kondensationsverlauf entgegenstehenden Schwierigkeiten überwinden können.

Wir haben nun schliesslich versucht, unser Ziel auf einem Umwege zu erreichen. Wenn man 4-Acetamino- β -naphthochinon mit o-Amino-diphenylamin kondensiert, so entsteht als Hauptprodukt das Iso-rosindulin der Formel VIII⁴⁾ in Form seines Acetylderivats:



Man konnte daher voraussehen, dass sich das erwähnte Acetamino- β -naphthochinon mit dem Diamino-diphenylamin der Formel IV, entsprechend der Gleichung



kondensieren würde. Geling es, aus diesem neuen Diamin IX die im Naphthalinkern befindliche Aminogruppe zu entfernen, so müsste das Iso-rosindulin der Formel VII resultieren.

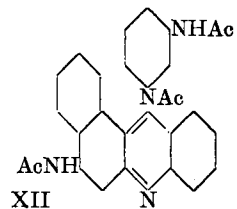
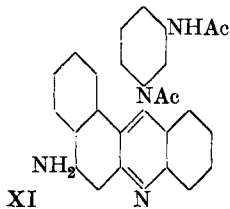
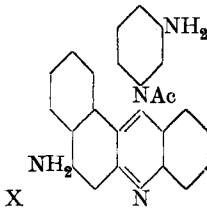
Die Kondensation des 4-Acetamino- β -naphthochinons mit dem betreffenden Diamino-diphenylamin verläuft in der Tat recht glatt entsprechend der vorstehenden Gleichung. Durch Abspaltung des Acetyls entsteht das Diamino-phenyl-iso-naphtho-phenazonium der Formel X, welches seinerseits durch erneute Behandlung seines Chlorids

¹⁾ *Kehrmann* und *Ott*, B. **34**, 3092 (1901).

²⁾ *Kehrmann* und *Steiner*, B. **34**, 3089 (1901).

³⁾ loc. cit. ⁴⁾ A. **290**, 275 (1896).

mit kaltem Essigsäure-anhydrid in das Monacetylderivat XI, isomer mit IX, verwandelt wird; heisses Essigsäure-anhydrid bildet hingegen ein Diacetylderivat XII.



Leider ist es bisher nicht gelungen, in diesem Monacetylderivat XI die Aminogruppe einigermaßen glatt durch Wasserstoff zu ersetzen, wobei das Acetylderivat des neuen Iso-rosindulins Nr. 19 entstehen sollte. Wir geben jedoch die Hoffnung nicht auf, unser Ziel auf dem angedeuteten Wege doch noch zu erreichen.

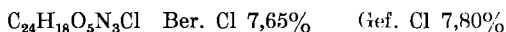
Experimenteller Teil.

Das zu den Versuchen nötige 2,4'-Diamino-diphenylamin wurde, wie früher mitgeteilt¹⁾, aus dem Dinitro-diphenylamin von *Nietzki* und *Witt* durch Reduktion mit Zinn und Salzsäure dargestellt. Seine Kondensation mit β -Naphthochinon verläuft' zwar nicht ganz glatt, aber doch ziemlich befriedigend, wenn man gleiche Molekeln Chinon und Sulfat des Diamins mit soviel Wasser vermischt, dass ein dünner Brei entsteht, und nach Zusatz einiger cm³ verdünnter Schwefelsäure 3 bis 4 Tage unter zeitweisem Umschütteln bei Zimmertemperatur stehen lässt. Erwärmen ist zu vermeiden, da sonst unter starker Verharzung die Ausbeute auf ein Minimum herabsinkt.

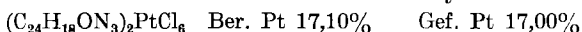
Nach 4 Tagen wird die orangefarbene Lösung von etwas braunem flockigem Nebenprodukt abfiltriert, der Niederschlag mit etwas heissem Wasser nachgewaschen und das Filtrat durch Zusatz von Überchlorsäure als Perchlorat gefällt. Die direkte Trennung der beiden gebildeten Isomeren (siehe Einleitung) stösst auf Schwierigkeiten. Besser gelingt sie, wenn man den Niederschlag der gemischten Perchlorate, nach dem Trocknen, einige Zeit auf dem Wasserbade mit Essigsäure-anhydrid erwärmt, wodurch die Amino-gruppen beider Isomeren acetyliert werden. Nach Zersetzung des überschüssigen Essigsäure-anhydrids durch Wasser fällt man den in Lösung gegangenen Anteil der Perchlorate durch Zusatz von etwas verdünnter Überchlorsäure wieder aus, saugt ab, wäscht mit kaltem Wasser und krystallisiert fraktioniert aus Alkohol. Das Derivat des Phenyl-naphtho-phenazoniums ist in geringerer Menge vorhanden und in Alkohol schwerer löslich, wie dasjenige des Phenyl-iso-naphtho-phenazoniums. Während

¹⁾ B. 34, 3092 (1901).

ersteres beim Erwärmen mit Anilin und etwas Anilin-chlorhydrat ein rotes Derivat liefert, entsteht aus dem neuen Iso-rosindulin ein blaues Substitutionsprodukt¹⁾. Unter Benutzung dieses Verhaltens als Leitfaden gelingt es, die beiden Perchlorate ziemlich vollständig voneinander zu trennen. Das Perchlorat des neuen Acetyl-iso-rosindulins bildet orangefarbene nadelförmige Krystalle, die in Wasser schwer, leichter in Alkohol, besonders in siedendem mit rötlich-orangegelber Farbe löslich sind. Diese Lösungen fluoreszieren nicht. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist etwas violettstichig dunkelbraunrot und wird auf Wasserzusatz orangegelb. Zur Analyse wurde das Salz bei 110° getrocknet.

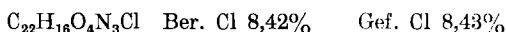


Das Chlorplatinat fällt als ziegelroter, in Wasser unlöslicher Niederschlag aus der heissen wässrigen Lösung des Perchlorats mit Platinchlorwasserstoffsäure. Es wurde zur Analyse bei 110° getrocknet



Iso-rosindulin Nr. 18 (VI).

Die Abspaltung des Acetyls gelingt leicht durch Auflösen des acetylierten Perchlorats in Schwefelsäure von 50% und einstündiges Erwärmen auf dem Wasserbade. Man verdünnt nun mit Wasser, neutralisiert unter Abkühlung mit Natriumbicarbonat, wobei bereits ein Teil des Perchlorats ausfällt, und vervollständigt seine Ausscheidung durch Zusatz von Natriumperchloratlösung. Der rotbraune krystallinische Niederschlag wird nach dem Abfiltrieren und Waschen mit Eiswasser aus Alkohol umkrystallisiert. So wurden dunkelrotbraune Kryställchen erhalten, die zur Analyse bei 110° getrocknet wurden.



In kaltem Wasser wenig, leichter in heissem und in Alkohol mit brauner Farbe löslich; verdünnte Lösungen erscheinen orangegelb. Versetzt man die braunen Lösungen mit etwas Mineralsäure, so werden sie orangefarben unter Bildung des zweisäurigen Salzes, indem die farbvertiefende Wirkung der Aminogruppe aufgehoben wird. Konz. Schwefelsäure löst schmutzigrot; auf Eiszusatz dann orangegelb.

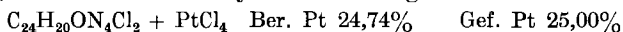
Kondensation von 4-Acetamino- β -naphthochinon mit 2,3'-Diaminodiphenylamin (IV).

Salze des 9-Acetamino-1,2-aminophenyl-iso-naphtho-phenazoniums (IX).

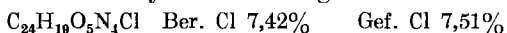
2 gr Chinon wurden in 50 cm³ Alkohol suspendiert, 2,6 gr Dichlorhydrat der Base hinzugefügt und die Mischung unter zeitweisem Um-

¹⁾ Entsprechend dem Verhalten von Phenyl-naphtho-phenazonium und seinem Isomeren gegen Anilin.

schütteln während 24 Stunden auf 40° bis höchstens 50° erwärmt. Das Chinon löst sich langsam auf und an seiner Stelle erscheinen glänzende Krystalle des Kondensationsproduktes in reichlicher Menge. Man lässt nun vollständig erkalten, saugt die schokoladenbraunen Kryställchen ab und wäscht mit wenig kaltem Alkohol und dann mit Äther. So wurden 2,44 gr des Chlorids (IX) erhalten. In kaltem Wasser und kaltem Alkohol ist es wenig, bedeutend mehr in Siedehitze mit orangeroter Farbe löslich. Auf Zusatz von Platinchlorwasserstoffsäure zu seiner heissen wässrigen Lösung scheidet sich das saure Chlorplatinat sehr vollständig als dunkelroter krystallinischer Niederschlag aus, welcher zur Analyse bei 110° getrocknet wurde.



Das normale Perchlorat fällt nur unvollständig auf Zusatz freier Überchlorsäure, sehr vollständig aber mit Natriumperchlorat aus der wässrigen Lösung des Chlorids als braunroter krystallinischer Niederschlag, der zur Analyse bei 110° getrocknet wurde.



Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist bräunlich-violettrot.

Erwärmt man die vorstehend beschriebenen Salze mit Anilin unter Zusatz von etwas Anilin-chlorhydrat, so färbt sich die anfangs braunrote Lösung schnell blau, indem ein Anilinrest in den Phenylkern des Azoniumkörpers in Parastellung zum Azinstickstoff eintritt. Durch dieses Verhalten, welches genau mit demjenigen des früher beschriebenen 9-Acetamino-phenyl-iso-naphtho-phenazoniums übereinstimmt, ist der Beweis für die oben angenommene Konstitutionsformel geliefert. Die Mutterlauge von der Darstellung des Chlorids (siehe weiter oben) ist dunkelrot gefärbt und enthält nur noch geringe Mengen davon, jedoch konnte aus ihnen ein zweites Salz isoliert werden, welches durch Vergleichung der Eigenschaften mit dem früher von *Kehrmann* und *P. Nuesch*¹⁾ aus 4-Amino- β -naphthochinon und 2,3'-Diamino-diphenylamin dargestellten 6,12-Diamino-phenyl-naphtho-phenazonium identifiziert werden konnte. Es ist hier in relativ geringer Menge vorhanden und wird durch Anilin nicht substituiert.

Salze des 9,12-Diamino-phenyl-iso-naphtho-phenazoniums (X).

Je 0,3 gr des vorstehend beschriebenen Chlorids (IX) wurden in der eben ausreichenden Menge einer Mischung von zwei Raumteilen konz. Schwefelsäure und ein Raumteil Wasser kalt gelöst und 12 Stunden bei Zimmertemperatur sich selbst überlassen. Hierauf wurde noch etwas Wasser zugesetzt und auf dem Wasserbade gelinde erwärmt, bis die Lösung rein dunkelgrün geworden war und eine kleine Probe auf Zusatz von viel Wasser nach dem Neutralisieren dunkelblau wurde. Man verdünnt nun mit dem fünffachen Volum Wasser und neutrali-

¹⁾ B. 34, 3099 (1901).

siert mit festem Natriumbicarbonat, wobei das neutrale Sulfat des Farbstoffs fast völlig als dunkelblaues krystallinisches Pulver ausfällt. Das Sulfat wird nun abgesaugt, durch Erwärmen mit Wasser in Lösung gebracht und durch Zusatz von festem Kochsalz das Chlorid ausgesalzen. Dieses wird nochmals aus wässriger Lösung durch Kochsalz ausgeschieden und schliesslich aus lauwarmem Wasser umkrystallisiert. Schwarzblaue Nadelchen, in kaltem Wasser nicht sehr leicht mit etwas trüber violetter Farbe löslich. Es wurde zur Chlorbestimmung bei 110° getrocknet.

$C_{22}H_{17}N_4Cl$ Ber. Cl 9,53% Gef. Cl 9,20%

Das Perchlorat fällt aus der Lösung des Chlorids mit Natriumperchlorat als graublauer krystallinischer Niederschlag, der, in Wasser sehr schwer löslich, aus Alkohol in schwarzvioletten Kryställchen erhalten wurde. Auch das Nitrat lässt sich leicht aus der wässrigen Lösung des Sulfats und Natriumnitrat aussalzen und krystallisiert in bläulichschwarzen, in Wasser schwer löslichen Nadeln. Die violetten wässrigen Lösungen dieser Salze werden schon durch einige Tropfen Salzsäure oder Schwefelsäure grün gefärbt. Die Lösungen in Alkohol sind dunkelblau.

Konz. Schwefelsäure löst dunkelbraunrot, welche Farbe auf Wasserzusatz in Grün und nach dem Neutralisieren in Violett übergeht.

Salze des 9-Amino-12-acetamino-phenyl-iso-naphtho-phenazoniums (XI).

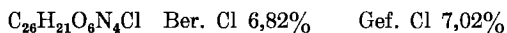
Man erhielt sie durch Einwirkung von Essigsäure-anhydrid bei Zimmertemperatur auf die Salze des vorstehend beschriebenen Diamins. Hierbei wird die im Naphthalinkern befindliche Aminogruppe zuerst nicht angegriffen. Diese Salze sind blau gefärbt und isomer mit den weiter vorn beschriebenen braunroten Salzen (IX). Das Chlorid des Diaminofarbstoffs wird mit soviel Essigsäure-anhydrid übergossen, dass ein dünner Brei entsteht, und nun 12 Stunden unter zeitweisem Umschütteln sich selbst überlassen. Die Krystalle des Diamins verschwinden langsam und an ihrer Stelle erscheinen dunkelgrüne Nadeln des Acetylderivats. Sobald sich das Aussehen der Masse nicht mehr ändert, saugt man ab und wäscht mit Äther. Dunkelgrün-schwarze glänzende Nadeln, welche beim Zerreiben ein grünes Pulver geben und in kaltem Wasser mit violettblauer, in Alkohol mit grünblauer Farbe löslich sind. Versetzt man die heisse wässrige Lösung mit Natriumperchlorat, so krystallisiert das Perchlorat in grünlichen Nadeln, die in Wasser wenig löslich sind.

Die braunrote Lösung in konz. Schwefelsäure wird auf Zusatz von Wasser zuerst grün und nach dem Neutralisieren blau.

9,12-Diacetamino-phenyl-iso-naphtho-phenazonium (XII).

Erwärmt man das zuletzt beschriebene Perchlorat oder auch das entsprechende Chlorid, oder ein Salz des isomeren Monacetyl-

derivats, oder endlich ein Salz des Diamins einige Zeit auf dem siedenden Wasserbad mit Essigsäure-anhydrid und Natriumacetat, so wird die Mischung bald dunkelorange rot, welche Farbe sich dann nicht mehr ändert. Man zersetzt nun das überschüssige Anhydrid mit Wasser und fällt die Lösung mit Natriumperchlorat, wodurch das Perchlorat des Diacetylderivats als dunkelorange farbenes krystallinisches Pulver ausfällt. Nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol erscheint es in dunkelziegelroten glänzenden Nadelchen, in Wasser wenig mit orangeroter Farbe löslich. Die Analyse des bei 100⁰ getrockneten Salzes ergab



Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist dunkelbläulichrot, etwas trüb, nach Zusatz von Eis orange gelb.

Lausanne, 30. Juli 1925, Organisches Laboratorium der Universität.

Nouvelles synthèses dans le groupe des matières colorantes dérivées des quinone-imines, IX.

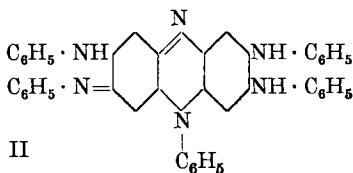
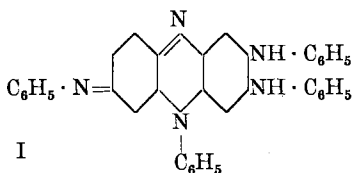
Synthèse totale de l'induline 6 B

par F. Kehrmann et Lioubiza Stanoyévitch¹⁾.

(31. VIII. 25.)

PARTIE THÉORIQUE.

Une synthèse totale de l'induline 3 B avait été effectuée, il y a quelque temps, par l'un de nous et *Werner Klopfenstein*²⁾ en condensant la dianilino-o-quinone avec une o-amino-diphénylamine chlorée et en remplaçant dans le composé ainsi obtenu le chlore par un reste d'aniline. La formule I de l'induline 3 B a ainsi été établie définitivement.



Les mêmes auteurs, en chauffant l'induline 3 B avec de l'aniline en présence d'oxyde de mercure ont réussi à y introduire un nouveau reste d'aniline et obtenu ainsi un corps, qu'ils ont pu identifier avec l'induline 6 B, se trouvant dans les marques les plus bleues de l'induline

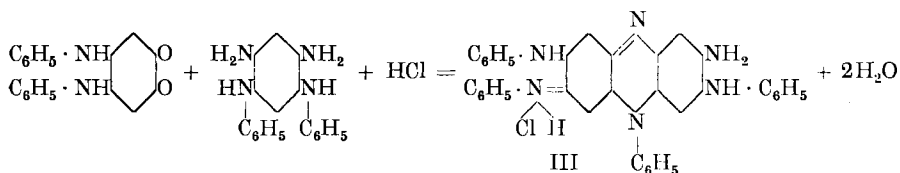
¹⁾ Extrait de la thèse de Mlle *Stanoyévitch*, Lausanne 1925.

²⁾ B. 56, 2395 (1923).

technique. Ils préconisèrent pour cette induline la formule symétrique II, sans toutefois pouvoir la prouver, le lieu de substitution du quatrième reste d'aniline restant incertain.

C'est dans l'intention d'écartier si possible le dernier doute et de prouver la constitution de l'induline 6 B par une synthèse totale, que nous avons entrepris nos recherches. Nous avons atteint notre but de la manière suivante.

La dianilino-o-quinone a été condensée avec la dianilino-m-phénylène-diamine de *Nietzki* et *Schedler*¹⁾, ce qui a conduit selon l'équation



à la synthèse d'une nouvelle induline (III). Celle-ci, chauffée avec de l'aniline et du chlorhydrate d'aniline, s'est transformée quantitativement en Induline 6 B avec formation simultanée de chlorure d'ammonium, le reste amino étant remplacé par un reste d'aniline.

PARTIE EXPÉRIMENTALE.

I. Synthèse de l'induline de la formule III.

1,3 gr. de dianilino-o-quinone et 1,64 gr. de dichlorhydrate de diphenyl-tétra-aminobenzène ont été chauffés avec 30 cm³ d'alcool au réfrigérant ascendant jusqu'à ce que la solution, rouge au début, soit devenue bleu foncé.

Après refroidissement il se forme un fort dépôt cristallin du nouveau chlorhydrate presque pur. On l'obtient complètement pur par une recristallisation dans l'alcool, sous forme de petits cristaux brillants à reflets dorés. L'analyse de ces cristaux, séchés à 130° à poids constant, a fourni les chiffres suivants:

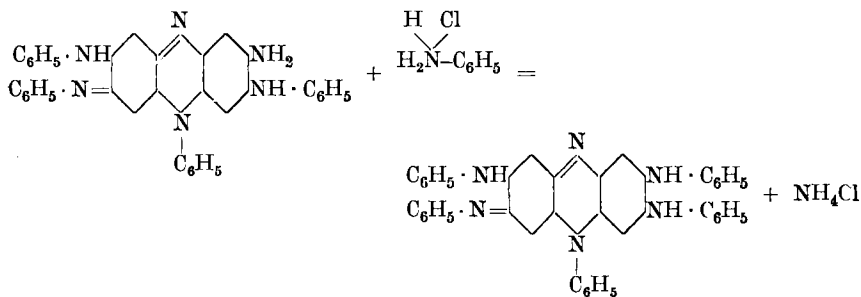
| | | |
|---|-----------------|----------|
| C ₃₆ H ₂₉ N ₆ Cl | Calculé N 14,46 | Cl 6,11% |
| | Trouvé „ 14,28 | „ 6,02% |

Une détermination relative du chlore et de la base dans une même quantité de sel a donné le rapport base: Cl = 1 : 0,989; il s'agit donc bien d'un monochlorhydrate.

Insoluble dans l'eau, le sel se dissout aisément dans l'alcool bouillant avec une nuance *bleue* très pure, légèrement *verdâtre*. L'ammoniaque précipite la base sous forme de flocons *rouge-violacé* insolubles dans l'eau, difficilement dans l'alcool avec une couleur *violette*, dans l'éther et le benzène en *rouge foncé*. La solution *violette* dans l'acide sulfurique concentré vire au *bleu* par addition d'eau; l'acide sulfurique fumant sulfone immédiatement.

¹⁾ B. 30, 1666 (1897).

II. Synthèse de l'induline 6 B.



1 partie de chlorhydrate de l'induline précédemment décrite, 2 parties de chlorhydrate d'aniline et 10 parties d'aniline sont chauffées pendant quelques heures dans un ballon au réfrigérant ascendant. La solution, au commencement d'un bleu, tirant légèrement sur le vert, devient d'un bleu très pur et en même temps la partie supérieure du ballon se couvre d'un sublimé blanc de chlorure d'ammonium. Quand après quelques heures de chauffe, la quantité de ce sublimé n'augmente plus, on laisse refroidir et l'induline 6 B se sépare en grande partie sous forme de petits cristaux à fort éclat métallique bronzé. Pour précipiter le reste, il suffit d'ajouter de l'alcool et quelques gouttes d'acide chlorhydrique; on filtre, lave à l'alcool et à l'éther. Le produit déjà très pur, peut être recristallisé dans l'acide acétique glacial bouillant, dans lequel il est assez difficilement soluble à chaud, presque insoluble à froid. Petits cristaux *bleu foncé*, à éclat métallique *rouge-cuivre*.

La comparaison des propriétés de cette induline avec celle, obtenue par *Kehrmann* et *Klopfenstein* a prouvé la complète identité de ces deux substances.

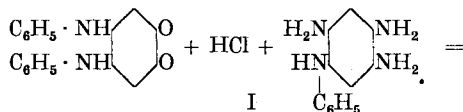
Lausanne, 30 juillet 1925, Laboratoire organique de l'Université.

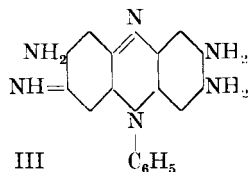
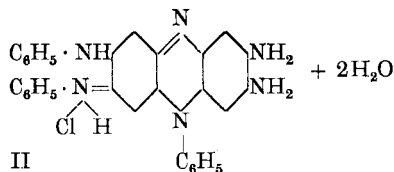
Sur le monophényl-tétraminobenzène et quelques-uns de ses dérivés

par *F. Kehrmann* et *Lioubiza Stanoyévitch*.

(31. VIII. 25.)

Nous avons préparé cette base (I) dans l'intention de nous en servir pour effectuer de nouvelles synthèses dans la classe des indulines. La condensation avec la dianilino-o-quinone devrait fournir selon le schéma suivant:

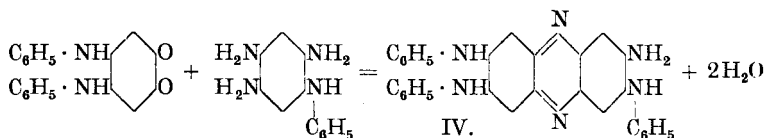




une induline du type de l'induline 6 B, dans laquelle deux groupes „anilino“ seraient remplacés par deux groupes „amino“.

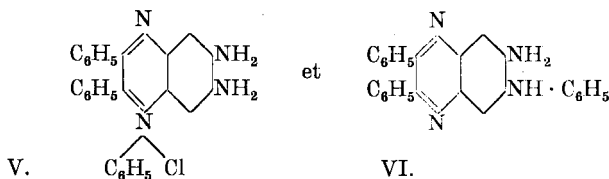
La réalisation de cette idée aurait constitué un premier pas vers la synthèse de la substance mère de l'induline 6 B, à savoir de la di-amino-phénosafranine symétrique (III ci-dessus).

Nous avons en effet obtenu la substance cherchée, mais avec un rendement tellement insuffisant, qu'il ne nous a pas été possible de l'étudier autrement que très superficiellement: La cause en est, que la réaction principale a lieu dans un autre sens, à savoir



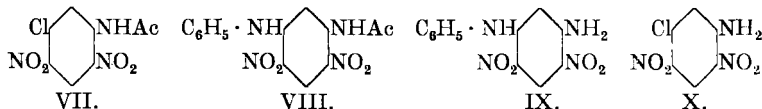
et conduit à la monophényl-tétramino-phénazine (IV).

Une fois en possession de l'amine susmentionnée nous avons pensé qu'il serait utile de la caractériser encore par quelques autres dérivés aziniques en la condensant avec le benzile et la phénanthrène-quinone. Là aussi les deux substances prévues par la théorie se sont formées. Avec le benzile par exemple, les deux corps suivants ont été obtenus (V et VI):



PARTIE EXPÉRIMENTALE.

Dinitro-m-chlor-acétanilide (VII).



10 gr. de m-chlor-acétanilide sont introduits par petites portions dans un mélange de 10 gr. d'acide nitrique concentré (D. 1, 52) et 30 gr. d'acide sulfurique concentré ordinaire, en maintenant la température par un mélange réfrigérant au-dessous de 0°. Après une heure

de repos dans ce mélange, on verse la solution sur de la glace pilée. Le produit de nitration, qui s'est tout d'abord séparé sous forme d'une masse huileuse jaunâtre, ne tarde pas à se solidifier. On filtre, lave avec de l'eau et recristallise dans l'alcool, qui dépose le corps sous forme de longues aiguilles *jaune-clair* qui fondent à 136°. L'analyse de celles-ci, séchées à 100°, a démontré qu'il s'agit d'un dérivé dinitré.

$C_9H_6O_5N_3Cl$ Calculé N 16,18% Trouvé N 16,26%

Par saponification avec de l'acide sulfurique à 50% au bain-marie, il se convertit en une dinitro-*m*-chloraniline, qui, par son point de fusion situé à 174° et ses propriétés, a pu être identifiée avec celle que *Nietzki* et *Schedler*¹⁾ ont obtenue, en chauffant le dinitro-*m*-dichlorobenzène avec de l'ammoniaque et à laquelle ces auteurs ont pu assigner la formule de constitution ci-dessus (X).

2,4-Dinitro-5-acétamino-diphénylamine (VIII).

On chauffe à l'ébullition pendant 30 minutes une molécule du corps précédent avec cinq molécules d'aniline. La réaction a lieu rapidement; après refroidissement le tout se prend en une masse cristalline, que l'on délaie dans de l'alcool, filtre et lave avec ce solvant. Par recristallisation dans du benzène on obtient de beaux cristaux *oranges* fondant à 233,5°.

L'analyse de la substance séchée à 130° a donné

$C_{14}H_{12}O_5N_4$ Calculé N 17,72% Trouvé N 17,58%

2,4-Dinitro-5-amino-diphénylamine (IX).

La saponification du corps précédent s'effectue bien en le chauffant avec un mélange de deux parties d'acide sulfurique conc. et une partie d'eau, en y ajoutant quelques cm³ d'alcool, à 80° au maximum jusqu'à ce que le tout soit entré en solution. En prolongeant inutilement l'action de cet acide sulfurique, même relativement dilué, le produit se sulfone très facilement. En versant dans beaucoup d'eau on précipite le sulfate du dérivé saponifié qui, traité par l'ammoniaque, se convertit en base. Celle-ci, recristallisée dans l'alcool, forme de petites aiguilles *oranges* fondant à 20,5°; séchées à 100°, elles ont donné à l'analyse:

$C_{12}H_{10}O_4N_4$ Calculé N 20,07% Trouvé N 20,39%

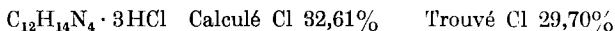
Monophényl-tétraminobenzène (I).

L'on introduit peu à peu 0,3 gr. du corps nitré dans un mélange de 1,4 gr. chlorure stanneux cristallisé, 10 cm³ d'acide chlorhydrique conc. et de quelques cm³ d'alcool, en chauffant légèrement au bain-marie. Après décoloration, on laisse reposer pendant plusieurs heures à froid, ce qui détermine la formation d'un dépôt cristallin d'un sel double d'étain. Celui-ci, après filtration, est dissous dans peu d'eau tiède et les ions d'étain sont précipités par l'hydrogène sulfuré. Le

¹⁾ B. 30, 1666 (1897).

filtrat, additionné de quelques cm³ d'acide chlorhydrique conc., laisse déposer le chlorhydrate de la base sous forme d'une poudre cristalline blanche qui, étant très sensible à la lumière et à l'oxygène, noircit assez rapidement, si, après filtration, elle n'est pas conservée à l'abri de l'air et à l'ombre.

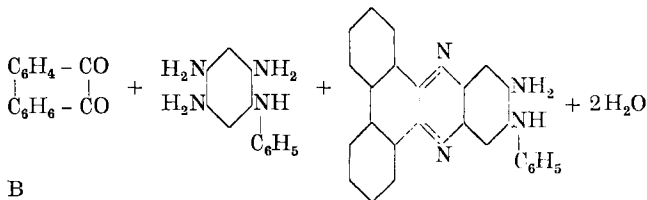
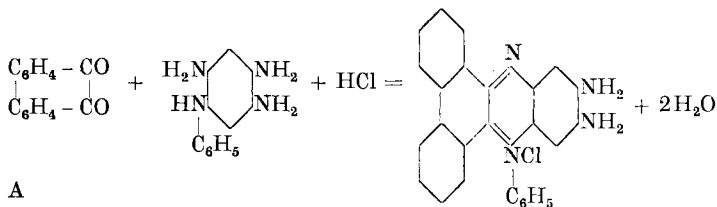
L'analyse de ce sel, séché dans le vide sur de l'acide sulfurique conc. et la chaux sodée correspond à peu près à un trichlorhydrate:



Très soluble dans l'eau et l'alcool.

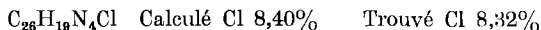
Condensation du phényl-tétraminobenzène avec la phénanthrène-quinone.

2 gr. de chlorhydrate de la base, 1,2 gr. de quinone, 200 cm³ d'alcool et 10 cm³ d'eau sont légèrement chauffés au bain-marie. La quinone disparaît très vite, la solution se colore en *rouge*, et au bout de peu de temps le tout cristallise. La réaction correspond aux deux équations suivantes:



Pour séparer les deux corps on ajoute beaucoup d'eau et de la soude caustique. Le précipité des deux bases est filtré, lavé à l'eau et épuisé avec l'acide acétique de 15 à 20% qui laisse l'azine insoluble et dissout l'azonium sous forme d'acétate. Pour obtenir ce dernier à l'état pur, on ajoute de l'acide nitrique dilué, ce qui détermine la cristallisation du *nitrate*. Celui-ci, filtré après quelques heures de repos et recristallisé dans l'alcool, forme de belles aiguilles *rouges* à fort éclat métallique *vert*, peu solubles dans l'eau froide, assez bien dans l'eau bouillante avec une intense couleur *rouge*.

L'analyse du *chlorure*, que nous avons obtenu pur avec difficulté dans nos premiers essais de condensation, a fourni, séché à 100°, les chiffres suivants:



Le *chloroplatinate* s'obtient de la façon habituelle. Poudre cristalline *rouge foncé*, insoluble dans l'eau, qui a été séchée à 110°.

$(C_{26}H_{19}N_4Cl)_2 + PtCl_4$ Calculé Pt 16,49% Trouvé Pt 16,32%

Le *perchlorate*, aiguilles *rouges* à éclat métallique *vert*, peu solubles dans l'eau, obtenu en ajoutant de l'acide perchlorique de 25 % à la solution alcoolique du nitrate, fut séché pour l'analyse à 100°.

$C_{26}H_{19}O_4N_4Cl$ Calculé N 11,51% Trouvé N 11,81%

La solution dans l'acide sulfurique concentré est *rouge* (couleur qui correspond au tétrasel). Avec un peu d'eau apparaît une nuance *violette* (trisel), qui passe avec davantage d'eau au vert *bleuâtre* du *disel* et finalement surtout après neutralisation, au *rouge-violacé* du *monosel*.

L'*azine* peut-être extraite avec du benzène de la partie *précipitée* restée insoluble dans l'acide acétique dilué¹⁾. Elle s'y dissout avec une couleur jaune-brunâtre, mais n'a pas pu être obtenu à l'état pur. La substance ne nous intéresse pas davantage, nous avons provisoirement abandonné son étude.

Condensation du phényl-tétraminobenzène avec le benzile.

Là aussi il se forme les deux substances prévues par la théorie, avec forte prédominance de l'azonium (voir les formules V et VI de l'introduction).

0,5 gr. de chlorhydrate de tétramino-benzène phénylé, 0,35 gr. de benzile, 15 cm³ d'alcool et quelques gouttes d'acide chlorhydrique dilué sont chauffés au bain-marie jusqu'à ce que la couleur orange foncé de la solution n'augmente plus d'intensité. Après refroidissement une partie du chlorure d'azonium cristallise; le reste est précipité par addition d'éther. Après filtration, le précipité est extrait plusieurs fois à l'eau bouillante, qui dissout exclusivement le sel azonium. La solution est orange intense et possède une saveur fortement amère. En y ajoutant de l'acide chlorhydrique dilué le *chlorure* précipite d'abord sous forme de flocons qui deviennent bientôt cristallins. Ils sont de couleur *rouge brique*, à éclat métallique *vert*.

Le *chloroplatinate* obtenu de façon habituelle, forme un précipité cristallin *rouge brique* insoluble dans l'eau. Il a été séché à 110° pour l'analyse.

$(C_{26}H_{21}N_4Cl)_2 + PtCl_4$ Calculé Pt 16,44% Trouvé Pt 16,41%

Le *perchlorate*, cristaux *orange foncé*, peu soluble dans l'eau, se dissout dans l'acide sulfurique concentré avec une couleur *violet rougeâtre* terne. L'*azine* se trouve dans les eaux-mères éthéro-alcooliques et peut en être isolée comme chlorhydrate par adjonction de quelques gouttes d'acide chlorhydrique. Il forme de petits cristaux *rouge-orange*, qui n'ont pas été étudiés davantage, leur quantité étant trop minime.

¹⁾ Voir plus haut.

Condensation du phényl-tétraminobenzène avec la dianilino-o-quinone.

Cette réaction a donné lieu à la formation de quatre substances différentes, la dianilino-o-quinone s'étant transformée partiellement, avant de se condenser, en anilino-oxyquinone. Chacune des deux quinones donne ainsi deux dérivés de condensation, un dérivé azonium et une azine. Leur étude n'étant pas terminée, nous renonçons pour le moment à en décrire les résultats.

Lausanne, 30 juillet 1925, Laboratoire organique de l'Université.

Nouvelles synthèses dans le groupes des matières colorantes dérivées des quinone-imines.

X. Sur quelques amino-azines, dérivées de la naphthaline

par F. Kœhrmann et Ibrahim Safar¹⁾.

(31. VIII. 25.)

La 4-acétamino-1, 2-naphthylènediamine a récemment été obtenue et décrite par J. Panizzon-Favre dans sa thèse de doctorat²⁾. L'auteur avait déjà constaté, que cette ortho-diamine se condense normalement avec la phénanthrène-quinone en formant une azine. Il a observé de plus la formation d'un produit d'oxydation caractéristique, lorsque la diamine se trouve en contact prolongé avec l'air.

Avec le consentement de l'auteur, nous avons continué l'étude des propriétés de cette base et tout particulièrement préparé un certain nombre d'azines en la condensant avec des ortho-dicétones. Nous avons trouvé d'autre part, que le produit d'oxydation sus-mentionné appartient également à la classe des azines et nous en avons déterminé la constitution.

PARTIE EXPÉRIMENTALE.

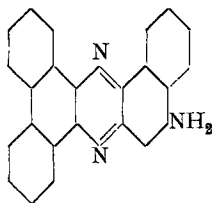
Condensation de la diamine avec la phénanthrène-quinone.

M. Panizzon n'ayant pas effectué la saponification du groupe acétamino dans son azine, nous avons engagé M. Ch. Th. Huguenin à l'entreprendre et à étudier les propriétés de la nouvelle azine, à laquelle, en vertu de son mode de formation, la formule suivante doit être attribuée.

¹⁾ Extrait de la thèse de M. Ibrahim Safar, Lausanne 1925.

²⁾ Recherches sur la synthèse de la 2-nitro-1,4-naphthoquinone, p. 36, Milano. Tipografia sociale del Cav. Carlo Sironi.

Voici les résultats, obtenus par M. *Huguenin*. Pour obtenir son

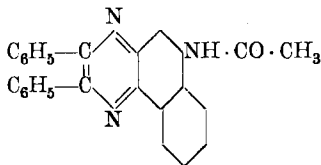


dérivé acétylé, préparé et analysé déjà par *Panizzon*, qui toutefois ne l'avait pas purifié par cristallisation, on dissout 1,0038 gr. de diamine et 1,0375 gr. de quinone séparément dans les quantités nécessaires d'acide acétique glacial. La solubilisation de la diamine est facilitée, lorsqu'on ajoute à l'acide acétique un dixième de son volume d'eau. Après réunion

des deux solutions encore chaudes, le tout se prend presque instantanément en un magma jaune-clair de cristaux microscopiques de l'azine; après une heure de repos, on filtre à la trompe, lave à l'acide acétique, puis à l'alcool et sèche. La solution dans du nitrobenzène bouillant ne laisse déposer des aiguilles *jaune-clair* que lorsqu'on la laisse refroidir *très lentement*. Quant on la refroidit vite, on obtient une masse gélatineuse non filtrable. Afin d'isoler ces cristaux on filtre, lave au nitrobenzène froid, puis à l'alcool. Ils sont insolubles dans l'eau, presque insolubles dans l'alcool, même à l'ébullition, dans l'acide acétique et dans le benzène, assez solubles dans le nitrobenzène bouillant. La solution dans l'acide sulfurique concentré est *bleu violacé*. L'eau précipite des flocons *rouge-brun* d'un sulfate, que l'ammoniaque transforme en base *jaune*. La saponification de ce corps a été effectuée en le chauffant au bain-marie avec un mélange de deux parties d'acide sulfurique et une partie d'eau jusqu'à ce que la couleur rouge du sulfate saponifié ne se soit plus modifiée. On ajoute alors beaucoup d'eau, qui précipite du monosulfate *rouge fuchsine*; un excès d'ammoniaque le convertit en base *orange-jaunâtre*. Celle-ci est filtrée, lavée à l'eau, séchée et recristallisée dans un mélange de deux parties d'alcool et une partie de benzène. Longues aiguilles *orange*, insolubles dans l'eau, difficilement solubles dans l'alcool, l'éther, le benzène et l'acide acétique. Ces solutions sont *jaunes* avec une forte fluorescence *vert-bleuâtre*. Le point de fusion est peu net entre 309 et 316°.

La solution dans l'acide sulfurique concentré est violet rougeâtre (*trisel*) et devient, par dilution progressive avec l'eau, d'abord jaune-verdâtre (de second ordre) (*disel*) et ensuite rouge-fuchsine (*monosel*.)

Condensation avec le benzile.



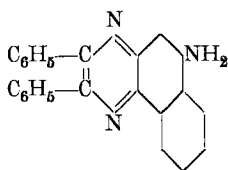
2,10 gr. de benzile ont été dissous dans l'acide acétique à 50% et additionnés petit à petit de 2,15 gr. de diamine, puis chauffés un instant à l'ébullition. On laisse refroidir, filtre les cristaux à la trompe, lave

à l'alcool froid et recristallise dans le même solvant. L'on obtient ainsi de fines aiguilles enchevêtrées de couleur *jaune très clair*, qui, pour l'analyse, furent séchées à 110°.

$C_{26}H_{19}ON_3$ Calculé N 10,79% Trouvé N 11,19%

Insoluble dans l'eau, difficilement dans le benzène et dans l'alcool froid, assez bien dans l'alcool bouillant. Ces solutions montrent une faible fluorescence *bleu-violeté*. Le point de fusion fut trouvé à 245°. La solution dans l'acide sulfurique concentré est *rouge fuchsine*.

La saponification du produit précédent conduit à l' amino-azine de la formule ci-contre.



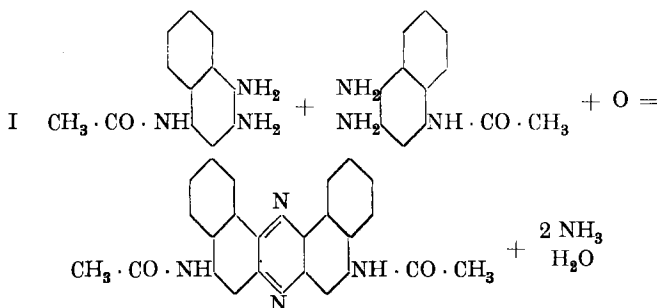
Le dérivé acétylé est chauffé au bain-marie avec de l'acide sulfurique à 60% jusqu'à ce qu'il s'y soit dissous complètement. La solution prend bientôt une couleur *verte*. On ajoute de l'eau, qui précipite un sulfate *rouge*, et ensuite un léger excès d'ammoniaque, qui transforme ce sel en base *jaune*. Celle-ci, filtrée, lavée, séchée et recristallisée dans le benzène, forme de longues aiguilles *jaune-citron* fondant à 245°, insolubles dans l'eau, facilement solubles surtout à chaud dans l'alcool, l'éther et le benzène. La solution alcoolique possède une belle fluorescence *vert-bleuâtre*. L'analyse de la base, séchée à 110°, a donné :

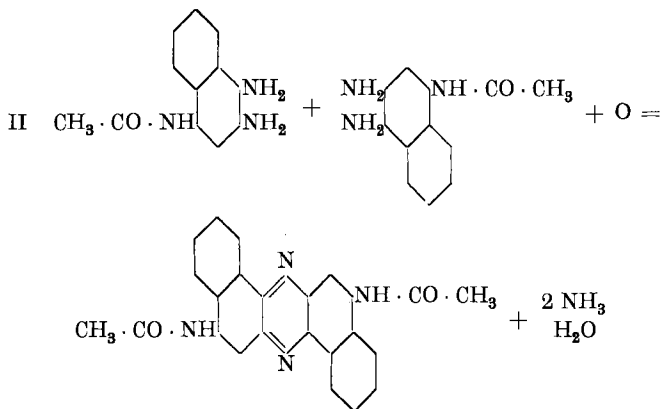
$C_{24}H_{17}N_3$ Calculé N 12,10% Trouvé N 12,17%

Avec l'acide sulfurique elle forme trois séries de sels de couleurs différentes. La solution dans l'acide concentré est *rouge fuchsine* (trisel); un peu d'eau fait virer au *vert olive* (dichroïque, olive en couche mince et vert-bleuâtre en couche épaisse) *du disel*, et beaucoup d'eau au *rouge-éosine* du monosel. L'ammoniaque, ou la soude en excès mettent la base en liberté sous forme de flocons *jaune-citron*, solubles dans le benzène en *jaune* avec forte fluorescence *vert-bleuâtre*.

Oxydation de la 4-acétamino-1,2-naphthylène-diamine par l'oxygène de l'air.

Nous avons pu prouver, que cette réaction a lieu selon les deux schémas suivants :





et conduit par conséquent aux deux azines prévues par la théorie. L'une, qui se forme en beaucoup plus grande quantité que l'autre et qui est la moins soluble des deux, doit correspondre à la formule symétrique (I^{re} équation) et il reste ainsi pour l'autre la formule asymétrique (II^{me} équation).

2 gr. de diamine sont dissous dans 250 cm³ d'acide acétique à 50%. A travers la solution filtrée et additionnée de quelques gouttes d'une solution diluée de chlorure ferrique on fait passer un courant d'air pendant plusieurs jours. Quand la quantité des flocons *jaune terne*, qui ne tardent pas à se précipiter, n'augmente plus sensiblement, on filtre, lave à l'eau et sèche. Dans l'impossibilité, où nous nous trouvons de purifier davantage la substance, à peu près insoluble dans tous les solvants organiques que nous avons essayés, nous l'avons analysée telle quelle après l'avoir séchée à 110°.

| | | | | |
|---|---------|---------|--------|----------|
| C ₂₄ H ₁₈ N ₄ O ₂ | Calculé | C 73,09 | H 4,57 | N 14,21% |
| | Trouvé | „ 72,92 | „ 4,78 | „ 14,27% |

Le résultat correspond donc suffisamment bien à la formule d'une azine, formée selon l'une ou l'autre des deux équations ci-dessus. Précipité microcristallin *jaune un peu terne*, insoluble dans l'eau et les solvants organiques, soluble dans l'acide sulfurique concentré en *bleu foncé*. L'eau précipite un sulfate en flocons *rouge-brun*. Pensant, qu'après élimination des groupes acétyles, il serait possible de purifier complètement et de mieux caractériser la substance, nous l'avons saponifiée au bain-marie avec un mélange de deux parties d'acide sulfurique et d'une partie d'eau. La solution préalablement *rouge*, devient peu à peu *verte*. Quand cette dernière nuance ne se modifie plus, on ajoute beaucoup d'eau, ce qui détermine la formation d'un précipité floconneux *rouge-violacé* d'un sulfate, qui, sous l'influence d'un excès d'ammoniaque, se transforme en base *rouge-orange*. Celle-ci est filtrée, lavée et séchée. C'est en essayant de purifier cette base par recristallisation que nous avons dû constater sa non-homogénéité. En l'épuisant par l'alcool et

en concentrant l'extrait, nous avons obtenu de petits cristaux *brun-foncé*, tandis que la plus grande partie de la substance, insoluble même dans l'alcool bouillant, restait sur le filtre sous forme d'une poudre brun-rougeâtre assez clair. Le nitrobenzène bouillant la dissout assez bien et dépose, en se refroidissant, des cristaux microscopiques rouge-brique, complètement insolubles dans le nitrobenzène froid. Dans l'eau-mère nitrobenzénique se trouve encore une petite quantité de l'autre isomère, qu'on peut séparer à l'état de chlorhydrate *violet-rouge*, en ajoutant quelques gouttes d'acide chlorhydrique concentré. L'analyse de la fraction principale, cristallisée dans le nitrobenzène et séchée à 110°, a donné :

$C_{20}H_{14}N_4$ Calculé N 18,06. Trouvé N 18,03%

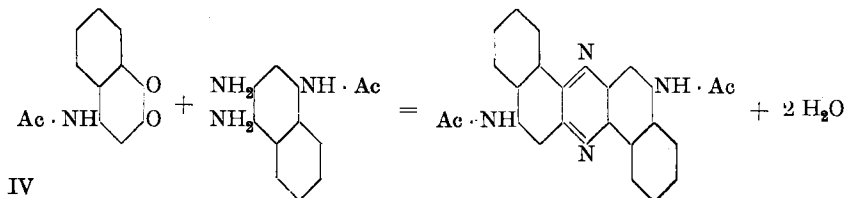
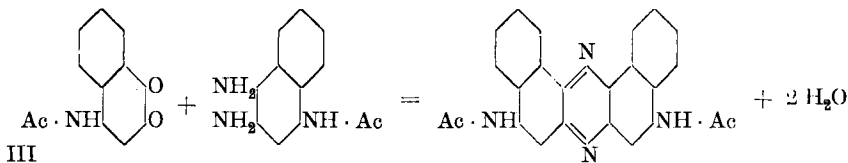
Cristaux microscopiques *rouge-brique*, insolubles dans l'eau et dans l'alcool, solubles dans le nitrobenzène bouillant avec une couleur *orange* et faible *fluorescence verte*.

L'acide sulfurique faiblement fumant dissout en *violet* (tétrasel), qui, avec un peu d'eau vire au *vert-franc* (trisel). Beaucoup d'eau précipite le *disel*, flocons *rouge-fuchsine*. En neutralisant ensuite presque avec l'ammoniaque, l'on obtient le *monosel bleu-terne*, qui, avec un excès d'ammoniaque, donne la base libre *rouge-orange*, presque insoluble dans le benzène. Celui-ci se colore faiblement en *jaune* avec fluorescence *verte*.

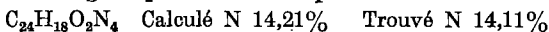
La quantité de l'isomère obtenu à l'état cristallisé et pur fut trop faible pour une analyse. Nous renvoyons sa description à plus tard.

Condensation de la 4-acétamino-1,2-naphthylène-diamine avec la 4-acétamino-1,2-naphthoquinone.

Nous avons étudié cette réaction, pour prouver, que le mécanisme de l'oxydation de la diamine se traduit bien par les équations données ci-dessus. Cette condensation pouvait évidemment s'effectuer selon les deux schémas suivants, et donner ainsi les mêmes corps, qui s'étaient formés à la suite de l'oxydation de la diamine.



2,15 gr. de quinone et 2,15 gr. de diamine ont été dissous séparément dans de l'acide acétique (pour l'amine on l'a dilué à 50%), les solutions mélangées après filtration et chauffées quelque temps au bain-marie. Au bout de très peu de temps il se forme un dépôt microcristallin *jaune* très volumineux, qui a été filtré, lavé et séché. Ici aussi nous avons dû analyser le produit brut à cause de son insolubilité dans les solvants organiques usuels, après l'avoir séché à 110°.

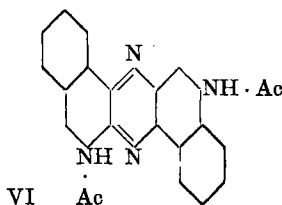
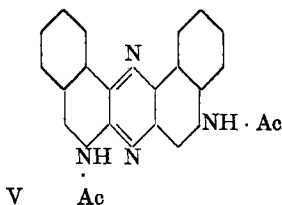


L'étude des propriétés de ce corps a démontré son identité absolue avec le produit d'oxydation de la diamine. Notre hypothèse du mécanisme de cette oxydation s'est trouvée ainsi confirmée.

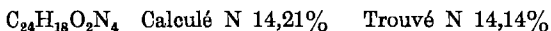
Condensation de la diamine avec la 3-acétamino-1,2-naphthoquinone.

Ici aussi les deux isomères prévus par la théorie se forment simultanément dans des proportions différentes. Là aussi le dérivé difficilement soluble est celui qui prédomine.

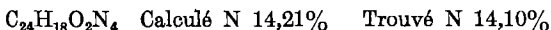
Ils doivent correspondre aux deux formules suivantes (V et VI):



dont nous attribuons provisoirement la première au dérivé le moins soluble. La condensation s'effectue absolument dans les mêmes conditions qu'auparavant, en prenant de chaque composant 2,15 gr, dissous séparément dans de l'acide acétique. Le précipité *jaune*, microcristallin, qui ne tarde pas à se former, est filtré, lavé, séché à 110°, et analysé.



La séparation des deux isomères réussit ici mieux, que dans le cas précédent, en extrayant le mélange des deux dérivés acétylés plusieurs fois à l'alcool bouillant. La solution *jaune*, ainsi obtenue, dépose, après concentration convenable, de petites aiguilles *jaune-clair* en quantité relativement faible. Le résidu, presque insoluble dans l'alcool, se dissout facilement dans le nitrobenzène à chaud et cristallise presque complètement par refroidissement en petits cristaux *jaunes* un peu plus foncés que l'autre; l'analyse a confirmé la composition théoriquement prévue.



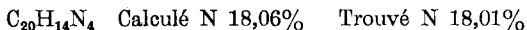
L'acide sulfurique faiblement fumant dissout avec une teinte *violet-brunâtre* assez foncé. L'eau précipite un sulfate floconneux *rouge-brun*.

Les cristaux de l'isomère, obtenus par concentration de l'extrait alcoolique, sont des aiguilles *jaune-citron* et donnent avec l'acide sulfurique faiblement fumant une solution *bleu-foncé* un peu terne. L'eau précipite des flocons rouge fuchsine d'un sulfate.

La saponification des deux dérivés acétylés.

Elle se fait en chauffant avec l'acide sulfurique à 60%, jusqu'à ce que la couleur de la solution soit devenue constante. On dilue ensuite avec beaucoup d'eau et neutralise avec un léger excès d'ammoniaque. Les flocons *oranges* resp. *jaunes* des deux bases sont, après filtration et lavage à l'eau, recristallisés dans un mélange de deux parties d'alcool et une partie de benzène.

L'isomère difficilement soluble, séché à 110°, a donné:

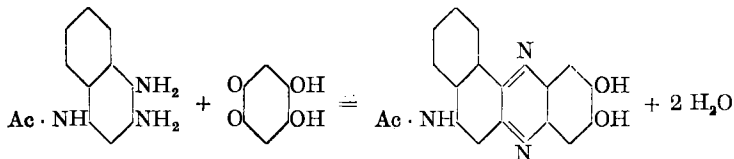


Cristaux microscopiques *orange-foncé*, insolubles dans l'eau, difficilement solubles dans l'alcool et le benzène, plus facilement dans le mélange des deux, avec une couleur *orange* intense et forte fluorescence *verte*. L'acide sulfurique fumant dissout en *violet* terne, qui avec peu d'eau vire au *vert-olive*, avec beaucoup d'eau au *rouge violacé*. En neutralisant à peu près avec de l'ammoniaque, le monosel apparaît sous forme d'un précipité presque *noir*, qui, avec un excès d'ammoniaque, devient *orange* (base libre).

L'isomère facilement soluble n'a pu être analysé par manque de substance. Il se différencie nettement du précédent par ses réactions. Les petites aiguilles *oranges* sont assez solubles en *jaune-citron* dans l'alcool et le benzène. Ces solutions sont fortement fluorescentes en *vert-franc*. La solution dans l'acide sulfurique faiblement fumant est *bleu-foncé*. Un peu d'eau fait virer à l'*orange* (de second ordre). Beaucoup d'eau précipite le disel *rouge-cerise*, qui, après neutralisation, devient *rouge-violacé* (monosel) et finalement jaune avec un excès d'ammoniaque (base libre).

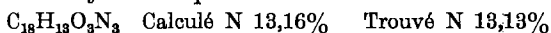
Condensation de la diamine avec la dioxy-quinone symétrique.

La théorie ne prévoit qu'un seul dérivé, et en effet nous n'avons pu constater la présence d'un second isomère dans le produit de réaction, qui doit avoir lieu selon le schéma suivant:



1,40 gr. de quinone et 2,15 gr. de diamine ont été condensés en solution acétique de 50% dans les conditions déjà indiquées. Le produit

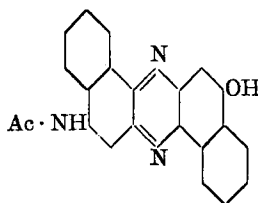
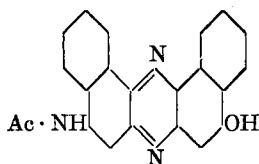
de réaction précipite sous forme d'une poudre microcristalline *jaune-paille* avec un rendement à peu près théorique. Filtré, lavé et séché à 110°, il a été analysé tel quel.



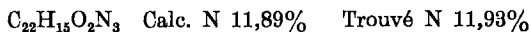
Chauffée à 100°, la substance prend une teinte *rouge* et redevient *jaune* après refroidissement. Très peu soluble dans l'alcool et le benzène, insoluble dans l'ammoniaque, soluble en *jaune* dans la soude caustique diluée. L'acide sulfurique concentré dissout en *rouge-fuchsine*; peu d'eau fait virer à l'*orange*; neutralisé avec de l'ammoniaque, le corps précipite sous forme d'une poudre *rouge bordeaux*, qui avec un excès d'ammoniaque devient *jaune-orange*. Par saponification avec l'acide sulfurique à 60%, l'on obtient une solution *verte*, dont on peut isoler le produit saponifié, sous forme d'un corps *rouge* floconneux, en surneutralisant avec de l'ammoniaque et en acidifiant ensuite par l'acide acétique.

Condensation de la diamine avec l'oxy- α -naphthoquinone.

La théorie prévoit ici la formation de deux isomères, que nous avons en effet obtenus.



Le mélange des deux isomères, obtenu avec 1,74 gr. d'oxy-naphthoquinone et 2,15 gr de diamine en solution acétique de 50%, apparaît sous forme de petits cristaux *orange-foncé*, insolubles dans l'eau et l'alcool. La solution dans le nitrobenzène se prend, après refroidissement, en une masse gélatineuse impossible à filtrer. L'analyse du produit brut, séché à 110°, a donné:

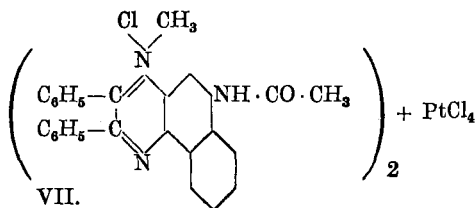


La saponification a dû s'opérer ici en chauffant au réfrigérant ascendant le mélange avec de l'alcool contenant quelques pour cent d'acide chlorhydrique. On obtient bientôt une solution *violette* du dichlorhydrate de l'un des deux isomères, qui cristallise après filtration et concentration convenable au bain-marie, tandis que l'autre isomère, sous forme de dichlorhydrate lui aussi, reste insoluble; il forme une poudre cristalline *orange-foncé*, qui, séchée à 110°, a donné



Les petits cristaux *violet*s du dichlorhydrate isomère ont donné à l'analyse





Nous avons finalement encore constaté, que quelques-unes des azines précédemment décrites se transforment, sous l'influence du sulfate de méthyle, en bases azoniums. Le dérivé du benzile a été isolé sous

forme de son chloroplatinate *orange* et analysé. Ce sel doit posséder la formule de constitution ci-dessus VII.

$(C_{27}H_{22}ON_3)_2 \cdot PtCl_4$ Calculé Pt 16,03% Trouvé Pt 16,01%

Lausanne, le 24 août 1925, Laboratoire organique de l'Université.

Nouvelles synthèses dans le groupe des matières colorantes dérivées des quinome-imines.

XI. Quelques dérivés de la phénazine

par F. Kehrman et Edouard Haenny¹⁾.

(31. VIII. 25.)

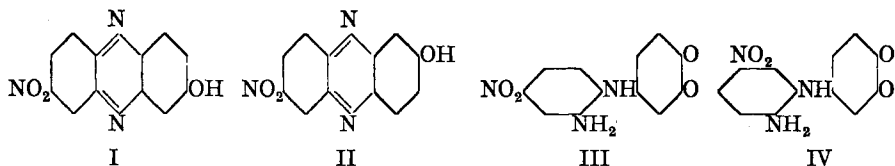
La phénazine ressemble beaucoup à l'antraquinone. Or, tandis que les dérivés hydroxylés et aminés de cette dernière substance, qui sont connus en très grand nombre, ont un intérêt industriel considérable, il n'en est pas de même des dérivés correspondants de la phénazine, qui en somme, sont encore peu étudiés.

C'est cette considération, qui nous a engagés à continuer des essais, commencés déjà il y a quelques années²⁾. Il aurait été particulièrement intéressant de préparer p. ex. la 1,2- et la 1,4-dioxy-phénazine, afin de les comparer avec l'alizarine et avec la quinizarine. Or, disons le tout de suite, ces substances n'ont pu être obtenues jusqu'ici.

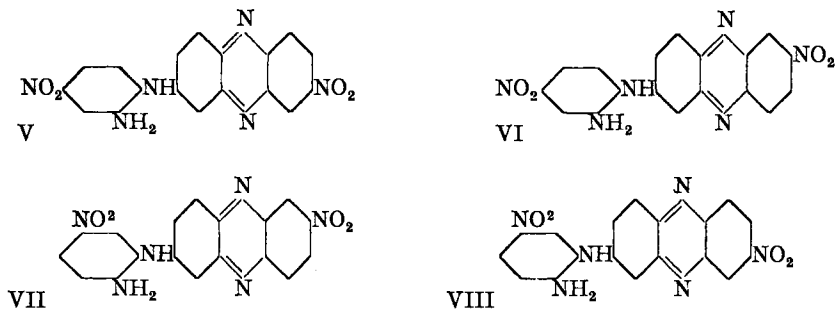
Nous avons commencé par condenser la 4-nitro-1,2-phénylène-diamine avec l'oxy-benzoquinone et observé la formation simultanée d'au moins cinq substances différentes, dont la séparation a présenté d'assez grandes difficultés. De ces cinq substances trois ont pu être caractérisées suffisamment, pour qu'il soit possible de leur assigner avec certitude les formules de constitution suivantes:

¹⁾ Extrait de la thèse de M. Edouard Haenny, Lausanne 1925.

²⁾ Kehrman et Cherpillod, Helv. 7, 479, 973 (1924).



Il se forme tout d'abord les deux azines isomères prévues par la théorie (I et II), puis une anilide, à laquelle, outre la formule III ci-dessus, pourrait correspondre aussi la formule IV. Les quatrième et cinquième corps sont très probablement des azines dérivées de l'anilide III. Ils devraient être représentés alors par les formules V et VI, ou peut-être aussi par VII et VIII.



L'on peut entrevoir ainsi la formation simultanée de *huit substances différentes* qui peut-être se trouvent toutes dans le produit de réaction que nous avons obtenu.

Les deux nitro-oxy-phénazines-3,6 et 3,7, qui prédominent dans celui-ci, ont été soumises à une étude plus approfondie et transformées en plusieurs dérivés.

PARTIE EXPÉRIMENTALE.

Condensation de la nitro-o-phénylène-diamine avec l'oxy-benzoquinone.

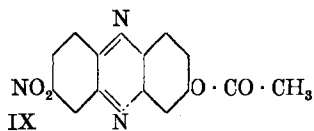
2,7 gr. de quinone sont dissous dans 50 cm³ d'acide acétique glacial et additionnés petit à petit, en agitant, de 3,3 gr. de diamine. La solution, d'abord jaune, devient rouge, puis jaune-brun et dépose une substance de la même couleur. Après douze heures de repos on filtre, lave avec de l'acide acétique, puis avec de l'eau, et on sèche; fraction A, 3,3 gr. Au filtrat on ajoute beaucoup d'eau jusqu'à ce que plus rien ne se précipite, filtre et sèche; fraction B, 2,2 gr. Les dernières eaux-mères enfin sont neutralisées avec du carbonate de soude, et le petit précipité qui se forme encore, donne une fraction C, 0,1 gr. qui a été réunie dans la suite à B. Par ces précipitations fractionnées on opère déjà une séparation partielle des produits, qui s'y trouvent. Chacune

de ces fractions est acétylée séparément et les dérivés acétylés sont séparés par cristallisation.

Fraction A.

L'acétylation se fait le mieux, en traitant par 40 cm³ d'anhydride acétique, en y ajoutant par petites portions du chlorure de zinc, jusqu'à ce que le tout soit entré en solution. La coloration *rouge vif*, qui s'est produite d'abord et qui est due à la formation d'un sel double de chlorure de zinc, disparaît assez vite en faisant place à une couleur *jaune-brunâtre*.

Après quelques heures de repos, il se forme une abondante cristallisation d'aiguilles *jaune-clair* que l'on filtre, lave avec un peu d'acide acétique glacial, puis avec de l'eau, sèche et cristallise dans du benzène. Point de fusion 211°. Ainsi que nous le verrons dans la suite, le corps est le dérivé acétylé de la nitro-oxy-phénazine-3,6 et répond à la formule IX. Pour l'analyse les aiguilles ont été pulvérisées et séchées à 110°.



$C_{14}H_9O_4N_3$ Calculé N 14,84% Trouvé N 14,90%

Aux eaux-mères acétiques l'on ajoute petit à petit de l'eau, et l'on obtient ainsi, par précipitation fractionnée, encore quelques cristallisations relativement pures, qui, après recristallisation dans du benzène, fondent aussi à 211°.

Longues aiguilles *jaune-citron*, insolubles dans l'eau, difficilement solubles dans le benzène et l'acide acétique avec une couleur peu intense *jaune-clair*. La solution dans l'acide sulfurique concentré est dichroïque, *verte* en couche très mince, *violette* en couche plus épaisse et *rouge-pourpre* en couche très épaisse. En ajoutant de l'eau, la solution devient *rouge-orange*, puis *jaune* après neutralisation et *bordeaux-bleuâtre* avec un excès d'alcali. Toutes ces teintes correspondent absolument à celles du dérivé saponifié, et en effet, il suffit une simple dissolution du dérivé acétylé dans l'acide sulfurique concentré pour éloigner le groupe acétyle.

Nitro-oxy-phénazine-3,6 (I).

$\frac{1}{2}$ gr. de dérivé acétylé ont été dissous dans environ 20 cm³ d'un mélange de deux parties d'acide sulfurique concentré et une partie d'eau. On laisse reposer quelques heures et dilue ensuite fortement avec de l'eau, en neutralisant en grande partie l'acide par de l'ammoniaque ou du bicarbonate. Il se dépose de petits cristaux *orange-foncé*, qui sont filtrés, lavés avec de l'eau et recristallisés dans l'alcool. L'analyse de ces cristaux pulvérisés et séchés à 110° a donné :

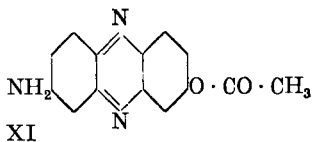
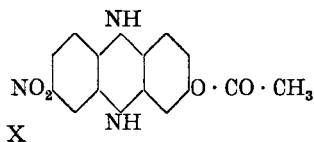
$C_{12}H_7O_3N_3$ Calculé N 17,42% Trouvé N 17,35%

Petites paillettes *orange-foncé*, insolubles dans l'eau, difficilement solubles dans le benzène avec une nuance *orange*, plus facilement dans l'alcool et l'acide acétique. La solution alcaline a une couleur *mauve*.

Dihydro-nitro-acétoxy-phénazine-3,6 (X, voir plus bas).

1 gr. de nitro-acétoxy-phénazine est dissous à chaud dans environ 50 cm³ d'acide acétique glacial, puis refroidi rapidement en agitant le ballon, afin d'obtenir la substance finement divisée. Lorsqu'on ajoute ensuite petit à petit de la poudre de zinc, toujours en agitant, le nitro-dérivé se dissout graduellement et la solution prend bientôt une nuance *violette* intense. A ce moment la réduction a progressé jusqu'à la formation du dihydro-dérivé, qui, lorsqu'on arrête la réduction et ajoute quelques cm³ d'eau, ne tarde pas à se déposer sous forme de petites aiguilles brillantes *noir-violettes*. Les solutions *violettes* dans l'alcool et l'acide acétique s'oxydent rapidement à l'air en se décolorant et en régénérant le produit de départ.

Amino-acétoxy-phénazine-3,6 (XI).

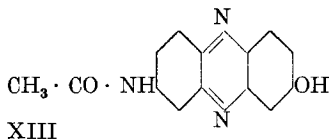
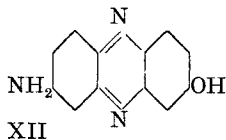


Afin d'obtenir ce corps, on procède d'abord comme ci-dessus, mais ensuite on continue à ajouter de la poudre de zinc par petites portions, jusqu'à ce que la solution soit devenue d'un *rouge* net. On ajoute alors un peu d'eau, juste assez pour dissoudre l'acétate de zinc, qui a cristallisé. La solution redevient *violette*, puis avec encore un peu de zinc, de nouveau *rouge intense*. A ce moment on interrompt la réduction et neutralise avec du bicarbonate de soude en poudre. L'acétoxy-amino-phénazine précipite maintenant comme base libre sous forme de petits cristaux *orange*, qui sont filtrés, lavés à l'eau et recristallisés dans le benzène. Petits grains *orange* à faible éclat métallique *verdâtre*, insolubles dans l'eau, assez solubles dans l'alcool chaud avec une couleur *orange-rougeâtre*. La solution benzénique est *jaune d'or*. Ces solutions montrent une fluorescence *verte* assez prononcée. Lorsqu'on ajoute à la solution alcoolique un peu d'acide chlorhydrique, elle prend une teinte *rouge-fuchsine* intense (monosel), tandis qu'avec beaucoup d'acide chlorhydrique concentré elle devient *vert-bleuâtre* (disel). La solution dans l'acide sulfurique concentré est *violette* et se saponifie très vite en donnant alors les réactions de l'amino-oxy-phénazine. Dans les alcalis froids et dilués l'amino-acétoxy-phénazine est insoluble. Il vaut la peine de souligner, que les réactions de cette amine sont presque identiques aux réactions de la 3-amino-phénazine; le groupe „acétoxy“ n'exerçant

que très peu d'influence sur les propriétés. Le point de fusion fut trouvé à 203°. Pour l'analyse les cristaux de la base furent pulvérisés et séchés à 110°.

$C_{14}H_{11}O_2N_3$ Calculé N 16,60% Trouvé N 16,35%

Amino-oxy-phénazine-3,6 (XII).



La réduction de la nitro-acétoxy-phénazine a été opérée comme précédemment, jusqu'à la formation de la solution *rouge-fuchsine* de l'amine, mais au lieu de neutraliser avec du bicarbonate, on sursature avec de l'ammoniaque concentré. Dans ces conditions l'acétyle s'en va et l'on obtient l' amino-oxy-phénazine. L'on acidule ensuite avec l'acide chlorhydrique, et on expose la solution à l'air dans une capsule en porcelaine. Bientôt la solution se décolore et dépose un chloro-zincate de l'amine sous forme de petits cristaux *rouge-foncé*, qui sont filtrés, séchés et traités par cinq fois leur poids d'anhydride acétique en présence d'un peu de chlorure de zinc. La solution *rouge* intense d'abord, devient vite *jaune*. Cette transformation achevée, l'on précipite le dérivé diacétylé avec l'eau et après l'avoir filtré et séché, on l'extrait dans un appareil Soxhlet avec du toluène. L'extrait dépose, après refroidissement, le dérivé diacétylé sous forme de petites lamelles *jaune clair*. Afin d'éliminer les groupes acétyles, 0,5 gr. sont additionnés d'un peu d'alcool et de quelques gouttes d'acide chlorhydrique concentré, puis chauffés deux heures au bain-marie. Assez vite la bouillie *jaune* se transforme en une solution *rouge intense*, qui dépose par refroidissement une abondante cristallisation du chlorhydrate en petites aiguilles *rouges* très solubles dans l'eau avec une couleur *rouge-sang*. Pour transformer ce sel en base, on ajoute à sa solution aqueuse concentrée de l'acétate de soude, ce qui détermine la précipitation de la base libre, qui, recristallisée dans l'alcool, forme des aiguilles *rouges-brun* à faible éclat métallique *bleuâtre*. Chauffés, ces cristaux perdent leur eau de cristallisation et deviennent *oranges*. L'acide sulfurique dissout avec une nuance *rouge-brunâtre*, qui, avec peu d'eau, vire d'abord au *rouge-violacé* terne, avec beaucoup d'eau au *rouge-sang*. Un excès d'alcali donne un sel alcalin *jaune-orange*. Nous avons identifié ce corps avec la 3,6-amino-oxy-phénazine obtenue et décrite par *Nietzki* et *Almenraeder*¹⁾ dont la constitution est déduite avec certitude du mode de formation observé par ces auteurs. Nous avons en outre analysé le *chlorhydrate*, séché à 110°.

$C_{12}H_{10}ON_3Cl$ Calculé Cl 14,74% Trouvé Cl 14,39%

¹⁾ B. 28, 2963 (1895).

Un chloroplatinate précipite, sous forme de petits cristaux rouge-sang, peu solubles dans l'eau, lorsqu'on ajoute à la solution aqueuse concentrée du chlorhydrate de l'acide chloroplatinique. Séché pour l'analyse à 110°.

$(C_{12}H_{10}ON_3Cl)_2 + PtCl_4$ Calculé Pt 23,43% Trouvé Pt 22,41%

La preuve est ainsi fournie, que l'acétoxy-nitro-phénazine, qui forme la majeure partie de la fraction A (voir plus haut) est bien le dérivé 3,6.

Le dérivé diacétylé de l'amino-oxy-phénazine 3,6, dont nous avons donné la préparation (voir un peu plus haut), a été à son tour recristallisé dans l'alcool et obtenu ainsi sous forme de petites paillettes *jaune très clair*, qui fondent à 258°. Pour l'analyse il a été séché à 110°.

$C_{16}H_{13}O_3N_3$ Calculé N 14,24% Trouvé N 14,27%

Insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool avec une couleur *jaune-citron* et une fluorescence *vert-bleuâtre*, presque insoluble dans le benzène, même bouillant, davantage dans le toluène. L'acide sulfurique dissout en *brun-jaunâtre* avec élimination immédiate du groupe acétyle, fixé à l'oxygène. En diluant ensuite avec de l'eau l'on obtient les réactions caractéristiques de l'acétamino-oxy-phénazine décrite dans le chapitre qui va suivre.

Acétamino-oxy-phénazine-3,6 (XIII, voir plus haut).

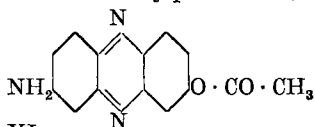
0,5 gr. du dérivé diacétylé sont mis en suspension dans 10 cm³ d'eau, chauffés au bain-marie et additionnés goutte à goutte de soude caustique à 10%, jusqu'à ce que une solution claire *rouge-orange* se soit formée. Celle-ci est neutralisée, encore chaude, par l'acide acétique glacial et livre par refroidissement de petits cristaux du corps cherché. Ce sont de petits grains *jaune-paille*, presque insolubles dans l'eau, solubles dans l'alcool chaud avec une faible couleur *jaune*, facilement solubles dans la soude diluée et froide avec une intense couleur *rouge-orange*. Lorsqu'on ajoute un peu d'acide chlorhydrique concentré à la solution alcoolique, elle devient *jaune-citron* intense, à la suite de la formation d'un chlorhydrate. L'acide sulfurique conc. dissout avec une couleur *brun-jaunâtre* (trisel) qui, avec un peu de glace, vire au *rouge-sang* (disel), puis avec de l'eau, au *jaune-citron* (monosel). Ainsi que l'on peut voir, ces réactions de l'acétamino-oxy-phénazine diffèrent complètement de celles de son isomère, l'amino-acétoxy-phénazine. Elles ressemblent en revanche beaucoup aux réactions de la 3-oxy-phénazine¹⁾. Comme cette dernière substance, l'acétamino-oxy-phénazine existe sous deux formes. Précipitée à froid de sa solution alcaline par de l'acide acétique dilué, elle apparaît sous forme d'une poudre cristalline *jaune* qui, chauffée à 110°, devient *rouge-brique*. L'analyse a donné:

$C_{14}H_{11}O_2N_3$ Calculé N 16,60% Trouvé N 16,49%

¹⁾ Kehrman et Cherpillod, Helv. 7, 973 (1924).

Tableau comparatif des deux dérivés acétylés isomères.

Amino-acétoxy-phénazine-3,6.



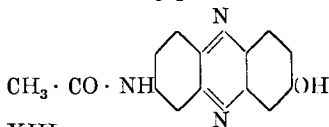
XI.

P. f. 203

cristaux *rouges* à éclat métallique

| | |
|--------------------------------------|--------------------------|
| NH ₃ froid | insoluble |
| HCl dilué | rouge-fuchsine |
| HCl conc. | vert-bleuâtre |
| H ₂ SO ₄ conc. | violet (avec saponific.) |

Acétamino-oxy-phénazine-3,6.



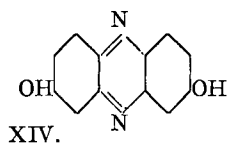
XIII.

cristaux *jaune-paille*

| |
|-------------------------|
| soluble en rouge-orange |
| jaune-citron |
| rouge-sang |
| brun-jaunâtre |

Dioxy-phénazine-3,6 (XIV).

0,5 gr. d'amino-oxy-phénazine-3,6 ont été chauffés en tube scellé pendant deux heures de 210 à 220° avec de l'acide sulfurique à 10%. La solution, rouge, devient jaune, et le sulfate de la dioxy-phénazine-3,6 cristallise sous forme d'aiguilles brun-noir. Mis en suspension dans



XIV.

l'eau et additionné d'une petite quantité d'acétate de soude, il se transforme en base libre. Pour la purifier, nous l'avons traitée à froid par de l'anhydride acétique et un peu de chlorure de zinc. Lorsque la solution, d'abord *rouge*, est devenue *jaune*, on décompose l'excès de l'anhydride

par l'eau, filtre le précipité du dérivé diacétylé, lave à l'eau, sèche et cristallise dans du benzène. Petites paillettes jaunes, fondant à 224°.

C₁₆H₁₂O₄N₂ Calculé N 9,45% Trouvé N 9,70%

Insolubles dans l'eau, très difficilement dans l'alcool, assez difficilement dans le benzène. Les solutions sont à peine colorées en *jaune-clair*. L'acide sulfurique concentré dissout en *rouge-sang jaunâtre*, en saponifiant immédiatement les groupes „acétoxy“. Afin de préparer la dioxy-phénazine pure, l'on se sert avec avantage de ce dérivé diacétylé, que l'on saponifie en le chauffant avec l'alcool et quelques gouttes d'acide chlorhydrique. L'on ajoute ensuite de l'acétate de soude pour libérer la base, qui ne tarde pas à cristalliser en petites paillettes *jaune-clair*. Celles-ci sont un peu solubles dans l'eau bouillante avec une couleur *jaune*, très solubles dans la soude diluée avec la même couleur *jaune-intense* très difficilement dans l'alcool et le benzène. L'acide sulfurique dissout en *rouge-jaunâtre*, qui, avec l'eau, vire au *jaune*.

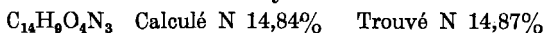
Pour l'analyse elle a été séchée à 110°.

C₁₂H₈O₂N₂ Calculé N 13,20% Trouvé N 13,29%

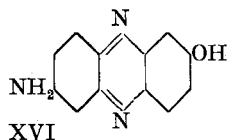
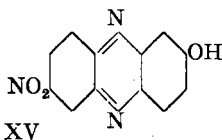
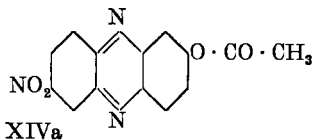
Fraction B (voir plus haut).

Cette fraction, pesant 2,2 gr, est d'abord acétylée de la même manière que la fraction A, en employant le minimum d'anhydride acé-

tique, afin d'obtenir une cristallisation dans le liquide. Après quelques heures la couleur de la solution a passé du *brun-jaune* au *brun-vert* et une petite quantité de substance *jaune* cristallisée s'est déposée. Recristallisée dans le benzène, elle forme de petites aiguilles *jaune-clair* fondant entre 224 et 227°. L'analyse a donné :



Il ne peut s'agir que de la nitro-acétoxy-phénazine-3,7, de la formule XIVa prévue par la théorie.



Par ses propriétés ce corps se différencie très nettement de l'autre isomère 3,6, déjà décrit. Les cristaux sont de petites aiguilles qui apparaissent en conglomerats sous forme de petites boules. Ils sont insolubles dans l'eau, difficilement dans l'alcool, assez solubles dans le benzène à chaud. L'acide sulfurique concentré les dissout, en saponifiant les groupes acétoxy, avec une couleur *dichroïque*, *olive* en couche mince, *rouge-violacé* en couche épaisse, en donnant les réactions du corps suivant.

Nitro-oxy-phénazine-3,7 (XV ci-dessus).

Elle s'obtient par saponification, de la même manière que son isomère 3,6. Elle forme de petites aiguilles *brun-rouges*, solubles en *jaune d'or* dans l'alcool et le benzène. Les alcalis dissolvent facilement avec une intense couleur *rouge-bordeaux*. La solution dichroïque dans l'acide sulfurique conc. (voir plus haut) devient *orange* par dilution avec beaucoup d'eau.

Amino-oxy-phénazine-3,7 (XVI ci-dessus).

La réduction avec de la poudre de zinc en solution acétique se fait de la même manière que celle de l'isomère. Ici aussi, il se forme, comme produit intermédiaire, la dihydro-nitro-oxy-phénazine-3,7, qui ressemble beaucoup au dérivé correspondant 3,6, précédemment décrit. Le chlorozincate de l'amine est transformé en dérivé diacétylé, qui, purifié par extraction au toluène, cristallise dans l'alcool en petites paillettes *jaunes* fondant à 249°, insolubles dans l'eau, très difficilement dans le benzène. La solution-alcoolique est *jaune intense*, avec forte fluorescence *verte*. L'acide sulfurique conc. donne les mêmes réactions, qu'avec l'acétamino-oxy-phénazine, qui sera décrite dans le chapitre suivant.

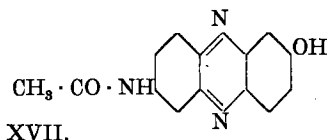
Afin d'éliminer les deux groupes acétyles, le dérivé diacétylé est délayé dans un peu d'alcool, additionné de quelques gouttes d'acide chlorhydrique concentré et chauffé au bain-marie, jusqu'à ce que tout soit dissout. La solution *violette-rougeâtre* laisse déposer, après refroidissement,

dissement, le chlorhydrate, en cristaux *brun-noir* à éclat métallique *verdâtre*. La solution aqueuse concentrée de celui-ci, additionnée d'un peu d'acétate de soude, donne l'amine libre sous forme de paillettes microscopiques *brun-rouge*, un peu solubles dans l'eau en *rouge*. La solution dans l'alcool est *orange* et montre une assez forte fluorescence *jaune*. L'acide sulfurique conc. dissout en *vert-olive* en couche mince et en *rouge-violacé* en couche épaisse. Avec peu d'eau, la nuance devient *vert-olive* (trisol), puis avec davantage d'eau, d'abord *jaune*, puis *violet-rouge* (monosel). Pour l'analyse le dérivé diacétylé a été séché à 110°.

$C_{18}H_{13}O_3N_3$ Calculé N 14,24% Trouvé N 14,26%

Acétamino-oxy-phénazine-3,7 (XVII).

Quand on traite le dérivé diacétylé par une solution de soude caustique diluée, en chauffant très légèrement au bain-marie, on obtient une solution *rouge-orange* du sel sodique de l'azine XVII, le groupe acétamino restant dans ces conditions intact. Neutralisée avec l'acide



acétique, l'azine précipite sous forme de paillettes microscopiques *brunes*, douées d'un faible éclat de *laiton*. Elles sont un peu solubles dans l'eau bouillante avec une couleur *rouge-orange*, facilement solubles dans les alcalis avec la même nuance, insolubles

dans le benzène, solubles en *jaune* dans l'alcool. La solution concentrée dans la soude est *rouge-orange*, tirant sur le ponceau; celle dans l'acide sulfurique concentré est *dichroïque*, *olive* en couche mince, *rouge* en couche épaisse. Avec un peu d'eau, la couleur devient d'abord plus intense et plus *violacée*, puis *orange* avec beaucoup d'eau. Pour l'analyse, la substance a été séchée à 110°.

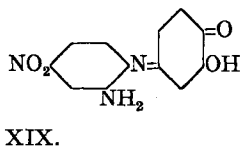
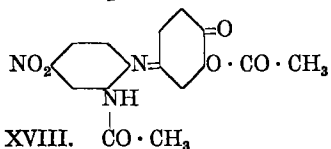
$C_{14}H_{11}O_2N_3$ Calculé N 16,60% Trouvé N 16,60%

Tableau comparatif des deux amino-oxy-phénazines décrites dans ce travail.

| Amino-oxy-phénazine-3,6 (XII) | Amino-oxy-phénazine-3,7 (XVI) |
|--|--|
| aiguilles <i>rouge brun</i> à éclat mét. <i>bleu</i> | paillettes <i>brun rouge</i> |
| Soude conc. <i>orange</i> ; diluée <i>jaune</i> | conc. <i>rouge-orange</i> ; diluée <i>rose</i> |
| HCl dilué rouge-sang | violet |
| HCl conc. rouge-violacé | vert-olive |
| H ₂ SO ₄ conc. rouge-brun | dichroïque, olive en couche mince, rouge-violacé en couche épaisse |
| P. f. du dér. diacétylé 258° | P. f. du dér. diacétylé 249° |

Les eaux-mères acétiques de la fraction B, qui restent après cristallisation d'une partie de la nitro-acétoxy-phénazine, sont précipitées par l'eau, le précipité filtré, lavé à l'eau, séché et extrait au benzène. A la solution benzénique on ajoute un peu d'éther de pétrole, qui précipite une impureté en flocons *gris-foncé*, tandis que le filtrat prend une couleur *jaune-clair*. En laissant cristalliser par évaporation lente à l'air, l'on obtient un mélange de cristaux *jaunes* et *bruns*. Les cristaux jaunes,

qui sont moins solubles que les bruns, recristallisés à nouveau après séparation mécanique d'avec les bruns, ne sont rien d'autre, que la nitro-acétoxy-phénazine 3,7 déjà décrite. La substance brune, recristallisée, elle aussi, séparément dans le benzène, se transforme finalement en paillettes *jaunes* également, fondant à 206° et donnant à l'analyse des chiffres correspondant à une anilide de la constitution suivante XVIII.



$\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{O}_6\text{N}_3$ Calculé N 12,24% Trouvé N 12,53%

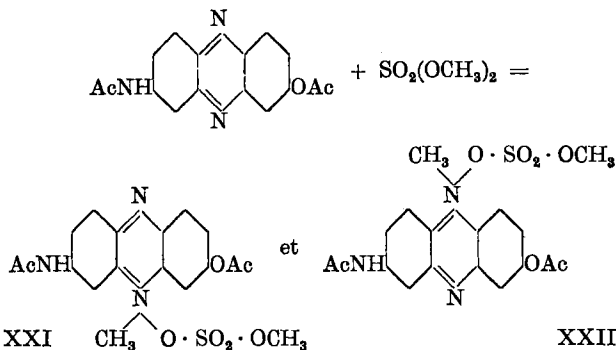
Paillettes ou aiguilles *jaune-clair*, insolubles dans l'eau, difficilement dans l'alcool, davantage dans le benzène en jaune très peu intense. L'acide sulfurique conc. dissout en *rouge-brun*, qui vire au *jaune* par dilution avec de l'eau.

En traitant la substance par un mélange de deux parties d'acide sulfurique et une partie d'eau au bain-marie, on obtient l'anilide désacétylée, qui précipite après dilution et neutralisation par l'ammoniaque sous forme de petits cristaux rouge *brique*, insolubles dans l'eau et le benzène, solubles dans l'alcool en *orange*. La soude et l'ammoniaque dissolvent à froid avec une teinte *rouge-sang*, l'acide sulfurique en *jaune*, nuance qui se maintient à la dilution avec l'eau.

Quand on chauffe ce corps en solution acétique avec l'o-phénylène-diamine, il se forme une azine, qui se dissout dans l'acide sulfurique en *vert*. Cette réaction s'explique par le fait que l'anilide est encore une oxy-quinone. Elle doit en effet être représentée par la formule XIX ci-dessus.

Action du sulfate de méthyle sur le dérivé diacétylé de l'amino-oxy-phénazine-3,6.

Nous avons constaté, que cette réaction conduit aux deux isomères théoriquement possibles.



L'étude de ces corps n'étant pas achevée, nous renonçons pour le moment à en publier les détails.

Lausanne, août 1925, Laboratoire organique de l'Université.

Über die Isolierung natürlicher krystallisierter Lecithine

(Vorläufige Mitteilung)

von **Heinrich H. Eseher**.

(4. IX. 25.)

Phosphatide oder Lecithinstoffe sind fettähnliche Substanzen, die sich vom gewöhnlichen Fett, den einfachen Glycerin-Fettsäure-estern, durch ihren Gehalt an Stickstoff und Phosphor unterscheiden. Unter Lecithin in engerem Sinne versteht man den in Alkohol löslichen Anteil dieser Phosphatide. Die Lecithinstoffe spielen bei vielen biologischen Mechanismen eine fundamentale Rolle, so z. B. bei der Erregungsleitung im Nerven, der Gerinnung des Blutes, wohl auch bei der *Wassermann'schen* Reaktion auf Syphilis usw.¹⁾ In fast jedem lebenswichtigen Organe unseres Körpers kommen sie in beträchtlichen Mengen vor. So enthält unser Gehirn über 12% Phosphatide — neben 75% Wasser.

Unsere Kenntnisse über diese Substanzen sind aber noch sehr bescheiden, trotzdem in den letzten 50 Jahren zahlreiche Arbeiten darüber erschienen sind. „Lecithin“ wird auch von mehreren Weltfirmen in den Handel gebracht als braune bis braunschwarze Massen, welche ziemlich übel riechen und schmecken und auf feuchtes Lackmuspapier mehr oder weniger stark sauer reagieren²⁾. Wenn man sich nach einer in den Lehrbüchern angegebenen Methode aus Hühnereidotter oder Ochsenhirn selbst Lecithin darstellt, erhält man es als hell- oder dunkelgelbe Masse, welche anfänglich nach Aussehen, Geruch und Geschmack freilich bedeutend weniger zersetzt erscheint, als die erwähnten Handelsprodukte. Aber schon nach wenigen Tagen wird das Präparat merklich dunkler und beginnt ranzig zu riechen; nach kurzen Wochen ist es braun geworden und befindet sich nun in annähernd demselben Zustande wie Handelslecithin.

Die Reindarstellung der Phosphatide ist aus folgenden Gründen nicht leicht. Vor allem kommen sie in der Natur nicht vereinzelt, sondern stets nur in Gemischen vor, deren Glieder unter sich zum Teil recht ähnlich, bei Zimmertemperatur weich und schmierig und dazu

¹⁾ *H. Lieb* hat nachgewiesen, dass der bei der Lues-Reaktion nach *Meinicke* entstehende Niederschlag ein Phosphatid ist. *Z. physiol. Chem.* **115**, 147 (1921).

²⁾ Eines dieser Präparate trägt sogar die Etikette „Lecithin *purissimum* ex Ovo“. Wohl das meiste Handelslecithin wird aus chinesischem durch Borax konserviertem getrocknetem Hühnereidotter eisenbahnwaggonweise fabriziert und in der Hauptsache als Zusatz zu Margarine verwendet, da es dieser beim Braten einen butterähnlichen Geruch und Geschmack verleiht.

noch hygroskopisch sind. Welche Schwierigkeit schon die Trennung der einfachen Glycerin-ester bereitet, ist bekannt. Dazu kommt die bereits geschilderte Empfindlichkeit gegen Luftsauerstoff. Dass die in der Natur vorkommenden Lecithine dem Prozess des Ranzigwerdens viel rascher und gründlicher unterliegen, als z. B. Butter, hat seine Ursache in erster Linie in ihrem Gehalte an stärker ungesättigten Fettsäuren. Abgesehen von der Ölsäure mit einer Doppelbindung sind dies die sogenannten Leinölsäuren — nämlich die Linolsäure mit zwei und die Linolensäure mit drei doppelten Bindungen¹⁾. Neben der Autoxydation dieser Säuren, welche sehr wahrscheinlich unter enzymatischem Einfluss beschleunigt wird, sind die Lecithinstoffe (besonders in unreinem Zustande) auch gegen Erwärmen und gegen scheinbar indifferente Lösungsmittel recht empfindlich, — von Säuren und Alkalien gar nicht zu reden.

Schon bei meinen ersten Versuchen, krystallisiertes Lecithin durch Ausfrieren zu gewinnen, zeigte es sich, dass nur ein tadelloses Ausgangsmaterial, nämlich ein helles Gesamtphosphatid, Aussicht auf Erfolg bot. Ein solches Gesamtphosphatid kann nur durch eine behutsame und doch rasche Extraktionsmethode erhalten werden. Durch Kombinationen gelang es, eine Reihe von Schwierigkeiten zu überwinden, und so kann nun aus beispielsweise 10 Kilo jeden Materials die Gesamtheit der Phosphatide in wenigen Stunden annähernd weiss, also — der Farbe nach beurteilt — ganz frisch und unzersetzt isoliert werden. Freilich wird erst eine ganz genaue Untersuchung lehren, ob diese Präparate den genuinen Naturstoffen, so wie diese in frischem Eidotter, frischem Gehirn vorhanden sind, auch wirklich ganz entsprechen. Jedenfalls verhalten sich die von mir aus Ochsenhirn und Hühnereidotter isolierten Gesamtphosphatide zu der oben beschriebenen Handelsware wie eine frische, süsse Kuhbutter zu einer alten ranzigen. Beide Präparate sind annähernd weiss (blass-strohgelb) und besitzen einen schwach süsslichen, an ganz frische Fische oder frisches Gehirn erinnernden Geruch und Geschmack. Sie reagieren auf feuchtes Lackmuspapier völlig neutral und erzeugen im Reagensglasversuch keine Hämolyse, Eigenschaften, die ich sonst noch nie an einem andern Präparate beobachtete.

Die grosse Veränderlichkeit dieser intakten Gesamtphosphatide, welche in trockenem Zustande pulverisierbar sind, zeigt sich vor allem einmal darin, dass sie in Berührung mit der freien Luft bei Zimmertemperatur rasch schmierig und klebrig werden. Schon nach wenigen Minuten besitzt z. B. das Eipräparat nur noch die Konsistenz einer weichen Salbe. Weiterhin der Luft ausgesetzt, werden sie dann

¹⁾ Diese nehmen mit grosser Begierde Sauerstoff aus der Luft auf, wobei sie unter Kohlendioxyd-*abs*paltung eigentümliche Veränderungen erleiden, was bekanntlich auch die Ursache des „Trocknens“ eines Leinölfirnisses ist.

durch Autoxydation — besonders rasch das Gehirnpräparat — nach einiger Zeit gelblich, dann immer dunkler, und nach einigen Monaten sind sie ebenso braun wie das Handelsprodukt. Die Aufbewahrung meiner Phosphatide bereitete mir deshalb anfänglich grosse Schwierigkeiten. Durch Innehaltung einiger Vorsichtsmassregeln gelang es mir schliesslich, die schön hellen Präparate ohne jeden Zusatz so zu konservieren, dass sie jahrelang unverändert bleiben.

Als technisches Programm der Gewinnung natürlicher krystallisierter Lecithine hat sich mir im Laufe der Zeit ein Gang von folgenden fünf Arbeitsstufen herausgebildet. Die erste besteht darin, dass man je 5—10 Kilo Eidotter oder zerkleinertes Ochsenhirn mit all der gebotenen Vorsicht zuerst entwässert und dann sämtliche Phosphatide zusammen mit allen andern Fetten und fettähnlichen Stoffen so vollständig extrahiert, dass das übrigbleibende schneeweisse Eiweisspulver an siedenden Alkohol oder Chloroform nichts mehr abgibt. Zerkleinerung, Entwässerung und Extraktion sollten in 2—6 Stunden beendet sein.

Die zweite Stufe besteht in der Isolierung der Gesamtphosphatide aus dem eingegangenen Extrakte, also in ihrer Trennung von den phosphorfreien Fettstoffen, von Cholesterin und seinen Estern. Dies erfolgt durch die bekannte Ausfällung mit Aceton. Die Phosphatide bilden damit schwerlösliche Additionsprodukte mit etwa einem Drittel ihres Gewichtes an Aceton und fallen unter bestimmten Bedingungen als butterartige Knollen zu Boden, während die Nichtphosphatide in Lösung bleiben. Dies gilt aber nur für die frischen intakten Präparate, während verdorbene, also abgebaute Phosphatide in recht hohem Masse in Aceton löslich sind¹⁾. In dieser Arbeitsstufe, wo annähernd bei Zimmertemperatur gearbeitet wird und sich Spuren von Feuchtigkeit nicht von den sonst wasserfreien Lösungsmitteln fernhalten lassen, treten die Lecithinstoffe bei Gegenwart von überschüssigem Aceton stets nur in Form von Knollen, Klümpchen oder schmierig-ölgigen Bodensätzen, aber niemals in Krystallen auf. Diese Beobachtung, dass es sich hier, wenn Krystalle auftreten, ganz bestimmt nicht um Phosphatide handelt, sondern um Cholesterin, seine Ester oder um gewöhnliche Fettstoffe, bildet eine ganz vortreffliche Arbeitsdirektive. Durch mehrmaliges Umfällen und gehöriges Auskneten mit Aceton werden so die leicht krystallisierenden Nichtphosphatide bis auf Spuren entfernt.

¹⁾ In Eipräparaten fand ich bis jetzt kein acetonlösliches Phosphatid, doch vermögen sehr cholesterinreiche Acetonlösungen erhebliche Mengen Phosphatide in Lösung zu halten, und beim Abkühlen scheidet sich eine homogene Fettmasse aus. Durch geringen Wasserzusatz zum Aceton zerfällt jedoch diese „Verbindung“ bei Zimmertemperatur in schön krystallisierendes Cholesterin und acetonunlösliches Phosphatid.

Als dritte Arbeitsstufe folgt die Befreiung von anhaftenden Lösungsmitteln und das Einschliessen der reinen Gesamtphosphatide in Glasgefässe zu beliebig späterer Verwendung.

In der vierten Arbeitsstufe werden dann die eigentlichen Lecithine mittelst absolutem Alkohol von den andern Phosphatiden isoliert. Aus beispielsweise 1 Kilo Gesamtphosphatid aus Eidotter trennte ich durch kurze Behandlung mit 5 Liter wasserfreiem Alkohol zunächst einen bei Zimmertemperatur schwerlöslichen Anteil, dann einen zweiten erst unter 0° ausfallenden Niederschlag ab. Diese beiden Fällungen entsprechen wohl etwa einer Kephalin- und Sphingomyelinfraktion¹⁾. Das auch bei -35° C in Alkohol noch gelöst Bleibende beträgt etwa 75% der Gesamtphosphatide und enthält nun die Lecithine. Nach sorgfältiger Befreiung von Alkohol wird der Rückstand in wasserfreiem Äther gelöst und ebenfalls mittelst Ausfrieren, d. h. durch Anwendung tagelang annähernd konstant gehaltener Kälte bis zu -35° C wiederum in Fraktionen zerlegt. Diese Temperaturen erzeugte ich mittels einer kleinen Kältemaschine „Autofrigor“, deren leihweise Überlassung zu bisher sechsjährigem Gebrauch ich der Firma *Escher, Wyss & Co.* resp. dem liebenswürdigen Entgegenkommen von Herrn Dir. *H. Zoelly* verdanke. Ein von mir konstruierter ca. $2 \times 2 \times 1$ Meter grosser Kälte-Thermostat enthält drei mit einer 20 cm dicken Kapok-Schicht isolierte Kammern. Der darauf montierte, mit Methylchlorid arbeitende Autofrigor kühlt eine Calciumchloridsole, welche durch eine kleine Pumpe in Zirkulation versetzt wird. Mittelst eines gefrierenden Zwischenmediums kann ich so in jeder Kammer je eine Flasche von ca. 5 Liter Inhalt auf beliebig zwischen -10° und -35° C einstellbare, wochenlang annähernd konstant bleibende Temperaturen abkühlen.

In der auf etwa -30° C gekühlten und sorgfältig wasserfrei gehaltenen ätherischen Lösung tritt nun nach 12—24 Stunden ein schneeweisser krystallinischer Bodenschlamm auf, der an der Luft, oder bei 0° fast momentan in eine feuchte Gallerte zerfliesst. Hiedurch unterscheidet er sich scharf von einem, der unter ähnlichen Umständen von Nichtphosphatiden, etwa Cholesterin und seinen Estern erzeugt würde. Durch wiederholtes Umkrystallisieren bei immer weniger tiefen Temperaturen, und durch nochmalige Abtrennung der in Alkohol schwerlöslichen Substanzen, wobei das keine Schwierigkeiten bereitende Absaugen in einem Raume zu geschehen hat, dessen Temperatur unter 0° liegt, erhielt ich schliesslich einen Brei von schneeweissen, millimetergrossen Krystallen, welche an der Luft des Kälteraumes etwas beständiger waren. Aber nur mit grösster Mühe liess sich eine Probe davon unter das Mikroskop bringen und

¹⁾ Vgl. das Schema S. 13 der sehr hübschen Monographie von *Hugh Maclean*, *Lecithin and allied substances*. Verlag *Longmans, Green and Co.*, London 1918.

beobachten, da das vom Lösungsmittel noch feuchte Präparat auch unter 0° rasch zerfloss und sich Linse und Deckglas durch den Atem beschlugen. Trotz schärfster Trocknung des Krystallpulvers bei -4° C und 12 mm Vakuum, trat beim Verbringen des evakuierten, mit überschüssigem Phosphorpentoxyd versehenen Exsikkators in Zimmertemperatur, ohne dass er geöffnet wurde, ein geringes Sintern der Präparate ein, sodass es sich bei diesen ersten Versuchen eigentlich nur um krystallisiert gewesene Lecithine handelt.

Das in Aether am wenigsten leicht lösliche Lecithin wurde zuerst isoliert. Es krystallisierte in reinem Zustande bereits bei etwa 0° aus und bildete getrocknet ein schneeweisses, hygroskopisches Pulver, das aber schon bei Handwärme weich und klebrig wurde. Auch hochprozentige Lösungen waren klar und völlig farblos, doch gelang es mir nicht, daraus bei Zimmertemperatur beobachtbare, wohlausgebildete Krystalle zu erhalten. Es besass den merkwürdig hohen, scharfen Schmelzpunkt $244-245^{\circ}$ C. und die Jodzahl 50, entsprechend $1\frac{1}{2}$ doppelten Bindungen. Die Analysenzahlen für Stickstoff und Phosphor stimmten scharf auf den berechneten Lecithinwert. Aus der Mutterlauge isolierte ich zwei weitere ebenfalls krystallisierende Präparate. Doch zeigten ihre Jodzahlen, welche bei dem einen $2\frac{1}{2}$ und dem andern annähernd $3\frac{1}{2}$ Doppelbindungen entsprachen, dass es sich wie beim ersterwähnten Lecithin um keine einheitlichen Substanzen handelte. Der hier geschilderte erste Isolierungsversuch mit grösseren Mengen wurde vor $1\frac{1}{2}$ Jahren mit einem — wie ich betonen möchte — keineswegs einwandfreien Gesamtphosphatid aus Ei ausgeführt, da meine damalige Konservierungsmethode (1923) noch sehr mangelhaft war.

Endlich ist noch die fünfte Arbeitsstufe zu skizzieren, welche den Schlussstein des ganzen Unternehmens bilden soll, und mit deren Ausarbeitung ich zurzeit beschäftigt bin. Es handelt sich darum, durch quantitativen Abbau eines jeden isolierten Lecithins den analytischen Beweis zu liefern, dass es sich dabei tatsächlich um einen einheitlichen Stoff, ohne Beimischungen, also um ein wirkliches Substanzindividuum handelt. Denn bei diesen in ihrer Zusammensetzung unter sich so ausserordentlich ähnlichen Verbindungen genügt die Elementaranalyse und die Bestimmung des Molekulargewichtes keineswegs. Den vorbildlichen Weg eines solchen quantitativen Abbaues von Phosphatiden haben *Fourneau* und *Piettre*¹⁾ gewiesen durch Anwendung der *Haller'schen* Alkoholyse mit Salzsäuregas in wasserfreiem Alkohol. Sie scheint aus gewissen Gründen praktischer als die meist geübte Barytverseifung. Neben der quantitativen Bestimmung der in den Lecithinen bis jetzt nachgewiesenen Basen Cholin und Colamin, habe ich mein Augenmerk vor allem auf eine qualitativ einwandfreie Identi-

¹⁾ Bl. [4] II, 805 (1912).

fizierung und quantitative Bestimmung der in jedem Lecithin theoretisch vorhandenen zwei Fettsäuren gerichtet. Man sollte nicht nur angeben können, was für gesättigte und ungesättigte Fettsäuren und in welchen Mengen sie vorhanden sind, sondern es sollten auch die mit jeder Doppelbindung sich vervielfachenden Isomeriefälle der möglichen Ölsäuren, Linol- und Linolensäuren festgelegt werden. Nach längerem Suchen glaube ich nun die Grundlagen der Identifizierung eines solchen Gemisches von Fettsäuren gefunden zu haben durch deren Ueberführung in gut krystallisierende Derivate.

Zum Schlusse habe ich noch der Stiftung für wissenschaftliche Forschung der Universität Zürich für einen Beitrag, den sie mir vor einigen Jahren spendete, meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Zürich, Pharmakologisches Institut der Universität.
(Dir. Prof. Dr. *M. Cloetta*) 1919-1925.

Bei der Redaktion eingelaufene Bücher:

Livres reçus par la Rédaction:

Jahrbuch der organischen Chemie, von Prof. Dr. *Julius Schmidt*, XI. Jahrgang: Die Forschungsergebnisse und Fortschritte im Jahre 1924. Stuttgart, Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft m. b. H., 1925.

Die Unfälle beim chemischen Arbeiten, von Dr. *Karl Egli*, Prof. a. d. Kantonsschule Zürich, stark vermehrt und umgearbeitet von Dr. *Ernst Rüst*, Prof. a. d. Kantonalen Handelsschule Zürich. Rascher & Cie. A. G., Zürich, Leipzig und Stuttgart, 1925.

Achema-Jahrbuch, Jahrgang 1925, herausgegeben von Dr. *Max Buchner*, Verlag Chemie G. m. b. H., Leipzig-Berlin 1925.

Fortschritte der chem. Technologie in Einzeldarstellungen, herausgegeben von Prof. Dr. *B. Rassow*. Bd. VI. Optische Messungen des Chemikers und des Mediziners, von Dr. *Fritz Löwe*; Bd. VII. Mineralöle von Dr. *Egon Eichwald*; Bd. VIII. Industrie der Fette und Seifen, von Dr. *O. Steiner*. Verlag von Theodor Steinkopff, Dresden und Leipzig, 1925.

Liste bibliographique
des travaux de chimie faits en Suisse
1925.

Avril.

86. *Batuecas (T.)*. Sur la compressibilité à 0° et au-dessous de 1 atmosphère et l'écart à la loi d'Avogadro de plusieurs gaz. Ethylène, protoxyde d'azote, bioxyde d'azote et oxyde de méthyle. Genève. Lab. de ch. phys. de l'Univ. — J. chim. phys. **22**, 101.
87. *Batuecas (T.)*, *Maverick (G.)* et *Schlatter (C.)*. Description d'un second appareil de compressibilités et nouveaux résultats sur l'oxygène. Genève. Lab. de ch. techn. et théor. de l'Univ. — J. chim. phys. **22**, 131.
88. *Brauchli (Ernst)*. Hydrierungen in der Phenylalaninreihe. Diss. Univ. Zürich (Dr. Waser).
89. *Brunner (Max)*. Zur Kenntnis der Kolloidsynthese durch Kristallabbau. Diss. Bern (Prof. Kohlschütter).
90. *Dhéré (Ch.)*. Über Elektrodialyse. Freiburg. Univ. — Bioch. Z. **153**, 504.
91. *Elser (E.)*. Beitrag zur Analyse des Honigs mit besonderer Berücksichtigung der anorganischen Bestandteile. Liebefeld-Bern. Milchwirtschaftl. Anstalt. — Mitt. **16**, 38.
92. *Fellenberg (Th. von)*. Die Bestimmung von Benzoessäure in Konfitüre. Bern. Lab. des Gesundheitsamtes. — Mitt. **16**, 6.
93. *Fellenberg (Th. von)*. Nachweis und Bestimmung von Blei in Benzin. Bern. Lab. des Gesundheitsamtes. — Mitt. **16**, 47.
94. *Fellenberg (Th. von)*. Zwei kleine Beiträge zum Nachweis von Obstwein in Wein. Bern. Lab. des Gesundheitsamtes. — Mitt. **16**, 55.
95. *Friedli (Hans)*. Absorption des rayons ultraviolets par les dérivés de l'hémoglobine. Contribution à l'étude de la constitution chimique des matières colorantes du sang. Zurich. Instituts de ch. phys. et de méd. légale de l'Univ. — Bull. Soc. chim. biol. **6**, 908.
96. *Göldlin von Tiefenau (Hans)*. Neue Untersuchungen über den Rhabarber, unter besonderer Berücksichtigung der Gehaltbestimmungsmethoden. Diss. Basel (Dr. Casparis).
97. *Hornstein (Francis von)*. Zur Kenntnis des Diphenylpropinons. Diss. Bern (Prof. Tambor).
98. *Kessler (Ernst)*. Über das Verhältnis von Actinium zu Radium in Uranerzen. Diss. Basel (Prof. A. Piccard).
99. *Lardy (Guillaume C.)*. Spectres d'absorption ultra-violetts de quelques cétènes et de leurs dimères. Zurich. Lab. de ch. phys. et Lab. de ch. générale de l'École polyt. — J. chim. phys. **21**, 353.
100. *Luchsinger (Friedrich)*. Beiträge zur Kenntnis der Inhaltsstoffe der Condurango-rinde. Diss. Basel (Prof. Zörnig und Dr. Casparis).
101. *Manoukian (Onnik)*. Untersuchungen über Benzylbenzoessäuren und Anthrachinonderivate. Prom.-Arbeit T. H. Zürich (Prof. Eder).

102. *Marti (Ruth)*. Zur Kenntnis des Aufbaus disperser Aggregationen. Diss. Bern (Prof. Kohlschütter).
103. *Müller (Wilhelm)*. Zur Untersuchung und Beurteilung des Kaffeesurrogates aus Feigen. Bern. Lab. des Gesundheitsamtes. — Mitt. **16**, 1.
104. *Müller (Wilhelm)*. Nachprüfung der Methode von Rosenmund und Kuhnemann zur Jodzählbestimmung mittels Pyridinsulfatdibromid. Bern. Lab. des Gesundheitsamtes. — Mitt. **16**, 35.
105. *Müller-Thurgau (H.)* und *Osterwalder (A.)*. Weitere Untersuchungen über den Einfluss der Temperatur auf die Reinheit der Obstweingärung. Wädenswil. Schweiz. Versuchsanstalt. — Landw. Jahrb. der Schweiz **38**, 639.
106. *Müller-Thurgau (H.)* und *Osterwalder (A.)*. Über den Einfluss von Reinhefe, Presshefe, Ammoniumsulfat und schwefliger Säure auf die Reinheit der Gärung von Obstweinen in Fässern. Wädenswil. Schweiz. Versuchsanstalt. — Landw. Jahrb. der Schweiz **38**, 644.
107. *Ofner (Alfred)*. Synthesen in der Chinolinreihe mit Rhodanin. Diss. Univ. Zürich (Dr. Gränacher).
108. *Ott (Emil)*. Über den Einfluss der unverbrennlichen Anteile auf die praktische Brauchbarkeit des Gases. Zürich. — Gas- u. Wasserfach **67**, 641.
109. *Reinert (Marc)*. Die Synthese des Phenyl- β -naphtylacetyls. Diss. Basel (Prof. Ruggli).
110. *Rosenihaler (L.)*. Über künstliches Menthol. Bern. — Pharm. Zentralhalle **66**, 161.
111. *Spengler (Heinrich)*. Pantosept. Zürich. Kantonsapothek. — Schw. Ap.-Z. **63**, 189, 211, 235.
112. *Starck (Franz)*. Zur Kenntnis der Gewinnung und der Eigenschaften von Chromoxyd. Diss. Bern (Prof. Kohlschütter).
113. *Vieli (Georg)*. Zur Reaktionsfähigkeit des o-substituierten phenolischen Hydroxyls mit Eisen. Diss. Bern (Dr. Zetzsche).
114. *Widmer (A.)*. Entsäuerungsversuch von stichigem Obstwein im Grossen zu Brennzwecken. — Landw. Jahrb. der Schweiz **38**, 672.
115. *Widmer (A.)* und *Kalberer (O.)*. Versuche und Untersuchungen bezüglich des Vorkommens von Stärkekörnern im Weintrub bei verschiedener Art der Weinherstellung zwecks Nachweis von Obstwein in Wein. — Landw. Jahrb. der Schweiz **38**, 661.
116. *Widmer (A.)* und *Kalberer (O.)*. Untersuchungen über das Adsorptionsvermögen für Farb-, Geruch- und Geschmackstoffe verschiedener Kohlesorten bei Wein, Obstwein und Branntwein unter besonderer Berücksichtigung des Weineponits. — Landw. Jahrb. der Schweiz **38**, 664.
117. *Winterstein (Alfred)*. Beiträge zur Kenntnis der Saponine. Prom.-Arbeit T. H. Zürich (Prof. E. Winterstein).
118. *Wolf (Hans)*. Zur Kenntnis der Darstellung der Clevesäuren. Prom.-Arbeit T. H. Zürich (Prof. Fierz).
119. *Zala (Plinio)*. Eine Methode zur oxydativen katalytischen Dehydrierung von Alkoholen. Diss. Bern (Dr. Zetzsche).

Mai.

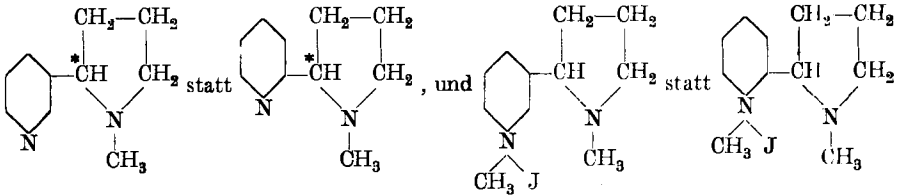
120. *Amakawa (Tamotsu)*. Über die diuretische Wirkung des Acetyltheobromins. Diss. Bern (Prof. Bürgi).
121. *Arnd (Olga)*. Synthese des p-Phenylendipropionaldehyds. Diss. Bern (Dr. Zetzsche).
122. *Bamberger (Eug.)*. Studien über Arylazide. Zürich. Anal.-chem. Lab. des Polytechn. — A. **443**, 192.
123. *Baur (Emil)*. Ist die Lösung der Zellulose in ammoniakalischem Kupferoxyd eine Peptisation? Zürich. Physikal.-chem. Lab. der Techn. Hochschule. — Koll. Z. **36**, 257.

124. *Bloch (Br.), Labouchère (A.) und Schaaf (Fr.)*. Versuche einer chemischen Charakterisierung und Reindarstellung des Trichophytins (des aktiven, antigenen Prinzips pathogener Hautpilze). Zürich. — Arch. Dermatol. **148**, 413.
125. *Briner (E.)*. Remarques sur l'origine de la radioactivité. Genève. — C. r. **180**, 1586.
126. *Duparc (L.), Wenger (P.) et Graz (G.)*. Étude de la solubilité du fluorure de calcium dans l'acide acétique. Genève. Lab. de ch. anal. de l'Univ. — Helv. **8**, 280.
127. *Eder (R.) und Schneider (W.)*. Bestimmung des Cantharidins in Cantharin. Zürich. Pharmazeut. Inst. der Techn. Hochschule. — Schw. Ap.-Z. **63**, 229, 245.
128. *Eder (R.) und Schneider (W.)*. Zur Wertbestimmung des Zimtöles und der Zimtrinde. Zürich. Pharmazeut. Inst. der Techn. Hochschule. — Schw. Ap.-Z. **63**, 276, 285, 298.
129. *Ephraim (Fritz) und Pfister (Alfred)*. Über die Salze einiger aromatischer Sulfonsäuren und deren Löslichkeit. Bern. Anorg. Lab. der Univ. — Helv. **8**, 229.
130. *Fichter (Fr.) und Christen (Arnold)*. Über die elektrochemische Oxydation von Anethol und Isoeugenol. Basel. Anstalt für anorg. Ch. — Helv. **8**, 332.
131. *Fichter (Fr.) und Kern (Walter)*. Über die Bildung von Harnstoff aus Ammoniumbicarbonatlösung bei Körpertemperatur. Basel. Anstalt für anorg. Ch. — Helv. **8**, 301.
132. *Fichter (Fr.) und Meyer (Jacques)*. Die elektrochemische Oxydation der Benzolhomologen, II. Cymol. Basel. Anstalt für anorg. Ch. — Helv. **8**, 285.
133. *Fichter (Fr.) und Müller (Paul)*. Chemische und elektrochemische Oxydation des *as.m*-Xylidins und seines Mono- und Di-Methylderivats. Basel. Anstalt für anorg. Ch. — Helv. **8**, 290.
134. *Haller (Paul)*. Synthese des 7,8,5',6'-Dibenzolo-4'-äthoxy-flavons. Diss. Bern (Prof. Tambor).
135. *Heim (Arnold)*. Die Entstehung des Asphaltes im Département du Gard. Zürich. — Petroleum **21**, 801.
136. *Hermann (E. S.)*. Über den Cedanit. Diss. Bern (Prof. Tschirch).
137. *Hoehn (Ernst)*. Über 1,2-Diamino-4,5-o-chinon und einige Derivate desselben. Lausanne. Org. Lab. der Univ. — Helv. **8**, 275.
138. *Jungkunz (Rob.)*. Schaumvermögen und Schaumzahlen von Seifen. Basel. — Seifensieder-Ztg. **52**, 255, 279, 301, 323, 345.
139. *Jungkunz (Rob.)*. Die quantitative Bestimmung der Harzsäuren. Basel. — Ch. Z. **49**, 391.
140. *Karrer (P.) und Illing (H.)*. Über die Kinetik des enzymatischen Celluloseabbaus. Zürich. Chem. Lab. der Univ. — Helv. **8**, 245.
141. *Karrer (P.) und Lier (H.)*. Über einen neuen Zucker aus Lichenin: Lichotriose. Zürich. Chem. Lab. der Univ. — Helv. **8**, 248.
142. *Karrer (P.) und Takashima (Noritaka)*. Zur Konstitution und Molekelgrösse der Oxycampher. Zürich. Chem. Lab. der Univ. — Helv. **8**, 242.
143. *Kehrmann (F.) et Sandoz (Maurice)*. Détermination des formules de constitution des matières colorantes par examen et discussion des formes de leur spectre d'absorption VI. Lausanne. Ecole de chimie de l'Univ. — Helv. **8**, 250.
144. *Laar (J. J. van)*. Über die van der Waalsche Zustandsgleichung. Tavel sur Clarens. — Z. physikal. Ch. **116**, 119.
145. *Lilljeqvist (Gustaf)*. Zur Chemie der Eisentinten. Diss. Bern (Dr. Zetzsche).
146. *Loosli (Alfred)*. Tintensalze von Gerb- und Farbstoffen. Diss. Bern (Dr. Zetzsche).
147. *Lüdy (Fritz)*. Studien über den Stocklack. Diss. Bern (Prof. Tschirch).
148. *Mosimann (Max)*. Zur Kenntnis der natürlichen Form der Alkaloide. Diss. Bern (Prof. Tschirch und Prof. Rosenthaler).

149. *Oppenheim (Edgard)*. De la réduction de la diméthylpyrone. Contribution à la connaissance de la diphényl-biphénylamine et de la phényl-biphénylamine. Thèse. Lausanne (Prof. J. Piccard).
 150. *Pometta (Gino)*. Beiträge zur Kenntnis der Oxindogenide. Diss. Bern (Prof. Tambor).
 151. *Ragaz (Y.)*, *Paillard (H.)* et *Briner (E.)*. Recherches sur le cracking et la chloruration de ses produits. Genève. Lab. de ch. techn. et théor. de l'Univ. — Helv. **8**, 225.
 152. *Ruzicka (L.)* und *Capato (E.)*. Ringbildungen bei Sesquiterpenen. Totalsynthese des Bisabolens und eines Hexahydro-cadalins. Zürich. Chem. Inst. der Techn. Hochschule. — Helv. **8**, 259.
 153. *Sander (Ludwig)*. Über Indin, Isoindigo, Hydrindin und das innere Anhydrid der α, β -Bis-o-amino-phenyl-äpfelsäure. Lausanne. Inst. für org. Ch. der Univ. — B. **58**, 820.
 154. *Sander (Ludwig)*. Über indigoide Farbstoffe. Lausanne. Inst. für org. Ch. der Univ. — B. **58**, 824.
 155. *Schneider (Carlo)*. Ein Beitrag zum Nachweis von Adrenalin im arteriellen Blut der Tiere. Diss. Bern (Prof. Asher).
 156. *Seiler (K.)*. Kritische Beobachtungen über die Natur der Zersetzungsprodukte und deren Feststellung im Narkoseäther. Bern. — Schw. Ap.-Z. **63**, 257.
 157. *Stäger (Hans)*. Über die Verteerungszahl und die Begutachtung von Transformatoren- und Turbinenölen. Baden. Org. Lab. der A.-G. Brown, Boveri & Cie. — Z. angew. Ch. **38**, 476.
 158. *Staudinger (H.)*. Über Additions- und Polymerisationsreaktionen des Dimethylketens. Zürich. Chem. Inst. der Techn. Hochschule. — Helv. **8**, 306.
 159. *Stockalper (Paul von)*. Synthese des 7-Methoxy-cumarons. Diss. Bern (Prof. Tambor).
 160. *Traub (Alfons)*. Über Abkömmlinge des 9-Phenyl-mesothioanthracen-9,10-dihydrids und verwandte Verbindungen. Diss. Freiburg (Prof. Bistrzycki).
 161. *Tschirch (A.)* und *Gfeller (H.)*. Über das Leichenwachs. Bern. — Schw. Ap.-Z. **63**, 273.
 162. *Tschwi (Jean)*. Untersuchungen über Carbazin-Farbstoffe. Diss. Lausanne (Prof. Kehrman). A. P.
-

Errata.

Helv. 8, 364, zwischen Zeile 7 und 6 von unten, lies :



Helv. 8, 416, seconda tabella va corretta come segue:

| | Fiume Ticino nella zona bellinzonese | Fiume Ticino presso Biasca | Fiume Ticino presso Faido | Fiume ²⁾ Ticino sotto Ambri | Fiume ³⁾ Ticino sotto Airolo | Fiume Ticino Val Bedretto | Canale Piano Ambri |
|--------------------------------------|--|----------------------------------|---------------------------------|--|---|---------------------------------|--------------------------|
| Alcalinità cm ³ n. HCl/∞ | 1,2 | 1,4 | 1,3 | 1,1 | 1,2 | 1,2 | 1,6 |
| Durezza totale . . . | 30,2 | 31,8 | 33,4 | 34,0 | 38,0 | 34,2 | 38,4 |
| „ temporanea . . . | 6,0 | 7,0 | 6,5 | 5,5 | 6,0 | 6,0 | 8,0 |
| „ permanente . . . | 24,2 | 24,8 | 26,9 | 28,5 | 32,0 | 28,2 | 30,4 |
| Residuo secco mg . . . | 359 mg | 383 mg | 460 mg | 410 mg | 446 mg | 398 mg | 430 mg |
| „ calcinato . . . | 302 | 318 | 334 | 340 | 380 | 342 | 384 |
| Materie organiche . . . | 57 | 65 | 126 | 70 | 66 | 56 | 46 |
| Ammoniaca | traccie | traccie | traccie | traccie | traccie | traccie | traccie |
| Cloruri (Cl) | „ | „ | „ | „ | „ | „ | „ |
| Solfati (SO ₄) | „ | „ | „ | presenti | „ | „ | „ |
| Nitrati (NO ₃) | „ | „ | „ | traccie | „ | „ | „ |

Helv. 8, 418, linea 2 da basso, leggi: „pare“ invece di „fare“; linea 1 da basso, leggi: „campicelli“ invece di „compicelli“.

Helv. 8, 423, linea 3 fino a linea 1 da basso, leggi: „L'esperimento non è forse assolutamente conclusivo, perchè si trattava di terreno vergine e sabbioso, nel quale il concime naturale veniva rapidamente assorbito ed avrebbe dovuto essere impiegato con larghezza straordinaria“.

Helv. 8, 424, linea 12 dall'alto, leggi: „erratici per ripararla dalle alluvioni“.

Helv. 8, 435, linea 15 dall'alto, leggi: „sinistra“ invece di „sinostra“.

Helv. 8, 436, linea 1 da basso, leggi: „quelle“ invece di „quelche“.

Helv. 8, 437, linea 2 dall'alto, leggi: „svariate“ invece di „scariate“; linea 7 da basso, leggi: „chimici“ invece di „chimica“.

²⁾ Dopo immissione degli affluenti Ritom e Calcascia.

³⁾ Dopo immissione Val Canaria.

Über Wirkungen von Farbstoffzusätzen auf die Krystallisation des Calciumcarbonats¹⁾

von V. Kohlschütter und Carla Egg.

(15. VI. 25.)

Von *Lehmann*, *Retgers*, *Marc* u. a. sind Versuche über den Einfluss, den Farbstoffe auf den Vorgang der Krystallisation ausüben, sowie über die Anfärbbarkeit von Krystallen ausgeführt worden, aus denen hervorgeht, dass manche krystallisierte Körper ein auswählendes Aufnahmevermögen für Farbstoffe besitzen; speziell aus den Beobachtungen von *Retgers* ergibt sich aber, dass wenigstens bei anorganischen Salzen der Farbstoff in der Regel nicht in den Krystall übergehen kann. Tritt eine Färbung ein, so hat dies in vielen Fällen eine Trachtänderung zur Folge, die sich z. B. bei Kaliumsulfat in der Entwicklung nadelförmiger und faseriger Gebilde äussert; wenn hier aus der farbstoffhaltigen Flüssigkeit die gewöhnlichen gut ausgebildeten Formen entstehen, sind sie immer ungefärbt. In anderen Fällen bilden sich die Krystalle unter gleichzeitiger starker Anfärbung nicht mehr regelmässig aus, sondern blättern in Bündeln dünner Lamellen auf. Mit diesen Angaben stimmen eigene Erfahrungen überein, die von uns früher in anderem Zusammenhange an zahlreichen Salzen gesammelt wurden²⁾.

Da wir vom Studium dieses Zusammenfallens von morphologischer Wirkung und sichtbarer Färbung einigen Aufschluss über den Mechanismus der Bildung somatoider Formen erwarteten, haben wir die Krystallisation von Calciumcarbonat bei Gegenwart einer Anzahl von Farbstoffen untersucht, worüber noch keine speziellen Versuche vorzuliegen scheinen. —

Die Auswahl der Farbstoffe war zunächst ziemlich willkürlich, immerhin so getroffen, dass verschiedene Klassen vertreten waren.

Wir gingen von 0,01- bis 1-proz. Stammlösungen aus, von denen wechselnde Mengen einer Calciumbicarbonatlösung zugesetzt wurden.

Die Ausscheidung von Calciumcarbonat wurde wie bei den in der vorausgehenden Mitteilung beschriebenen Versuchen bei verschiedenen Temperaturen in 15 cm³ Flüssigkeit durch einen Luftstrom von 25 Blasen/Min. herbeigeführt. Die Konzentration der Farbstoffe in den Versuchslösungen variierte zwischen 10⁻⁵ bis 10⁻² %, war also immer sehr klein.

Unsere Ergebnisse sollen für die einzelnen Farbstoffe nur zusammengefasst wiedergegeben werden.

¹⁾ Vgl. die vorausgehenden Abhandlungen, *Helv.* **8**, 457, 470 (1925).

²⁾ *Zumbach*, Diss. Bern 1916.

1. Kongorot.

Unter den angewendeten Farbstoffen gehört Kongo zu denen, die die Krystallisation tiefgreifend beeinflussen, und zwar erweisen sich schon sehr kleine Mengen als wirksam. Die färbende und formstörende Wirkung nimmt mit zunehmender Konzentration des Farbstoffs zu und erfasst die beiden Modifikationen charakteristisch verschieden, wie sich am deutlichsten an den bei 50° erhaltenen Abscheidungen verfolgen liess (vgl. Tafel I, Fig. 1).

Mit 0,000007% Farbstoff in der Lösung entstehen noch die unbeeinflussten Krystalle. Die Calcit rhomboeder (30 μ) zeigen aber meist einen kleinen roten Kern, der vollständig glatt überwächst. Mit steigendem Zusatz vergrössert sich der gefärbte Kern der auch an Grösse (30—45 μ) zunehmenden Rhomboeder und deren Kanten werden unscharf; weiterhin (bis 0,00067%) tritt unter vollständiger Färbung Deformation ein; es entstehen zunächst elliptische Gebilde und schliesslich sphärolithische Formen mit heterogener Oberfläche.

Der gleichzeitig auftretende Aragonit zeigt in derselben Reihe zunehmender Farbstoffkonzentration eine schwach steigende Aufnahme, die jedoch nicht an die des Calcits heranreicht; meist ist nur der untere Teil der nadligen Formen gefärbt, die zudem oft nicht einheitlich sind. Ferner macht sich ein stärkeres Aggregationsvermögen geltend, durch das besenförmige und geweihartige Individuen entstehen. — Grösse und Zahl der Gebilde nimmt bei wachsendem Farbstoffzusatz ab, bis bei 0,002% die Aragonitbildung ganz unterdrückt ist. Gleichzeitig verschwinden auch die stets als Begleiter der Aragonitnadeln vorkommenden eigentümlichen Blatt- und Blumenformen, die einen roten Kern haben, während die Blätter nur schwach gefärbt sind, und mit ihrer zarten Gliederung eher an lebende Blüten als an starre Krystallisationsprodukte erinnern.

An der Schwelle der Aragonitbildung, bei 31°, sind die Verhältnisse ähnlich und nur die Wirksamkeit des Farbstoffs erscheint gesteigert: schon in 0,000027-proz. Kongolösung tritt kein Aragonit mehr auf, während dies bei 50° erst durch 0,002% erreicht wird. Die Calcitkrystalle sind kleiner (20 μ) und zunächst gut ausgebildet: Bei 0,00067% Farbstoff sind die wenig gefärbten, scharfkantig entwickelten Rhomboeder nur noch selten; statt dessen erscheinen zwei Formentypen: a) hanfkornähnliche Gebilde, bei denen eine Anlehnung an das Grundrhomboeder noch vorhanden scheint; b) intensiver gefärbte sphärolithische Formen mit zerklüfteter Oberfläche und teilweise mit sechseckiger Umrandung, die bei 0,002—0,003% Farbstoff in der Lösung überwiegen. Die sechseckigen Gebilde sind wahrscheinlich im Wachstum gestörte Kombinationskrystalle, die bei tieferen Temperaturen (bis zu 10°) tatsächlich vereinzelt gefunden werden.

Die Beobachtungen lassen sich dahin zusammenfassen, dass der Farbstoff hauptsächlich von Calcit aufgenommen wird und dessen normale Krystalle deformiert; eine geringe Habitusbeeinflussung scheint möglich zu sein. Aragonit zeigt geringere Neigung zur Farbstoffaufnahme, jedoch werden bei ihm Keimbildung und Wachstum weitgehend beeinflusst und unter Umständen vollständig unterdrückt.

Bemerkenswert ist dem gegenüber, dass aus farbstofffreier Lösung gewonnener Calcit sich nachträglich in 0,017—0,003-proz. Lösung nicht anfärbt, wie Aragonit dies tut. Es liegt nahe, letzteres mit der inhomogenen Ausbildung der Aragonitformen in Zusammenhang zu bringen, die, wie erwähnt, Verdickungen und Fasern aufweisen. Tatsächlich sind innerhalb der Nadeln verschieden intensiv gefärbte Äderchen zu erkennen, die zuweilen auch im polarisierten Licht sichtbar werden. Zieht man ferner in Betracht, dass die Nadeln vielfach eigentümlich ge-

bogen sind, so wird wahrscheinlich, dass sie bereits aus feinsten parallel miteinander verwachsenen Fasern bestehen, so dass die Anfärbung durch kapillare Aufsaugung der Farbstofflösung zustande kommen könnte, die an den homogenen Calcitkrystallen nicht möglich ist¹⁾.

Obwohl eine solche Kapillaritätswirkung beim Zustandekommen der Erscheinung sicherlich mitspielt, ist die verschiedene Färbbarkeit doch wohl in erster Linie auf Löslichkeitsunterschiede zurückzuführen.

Eine frisch bereitete Lösung von Calciumbicarbonat und Kongo zeigt bei der ultramikroskopischen Untersuchung einen intensiven Lichtkegel, der von vielen anscheinend eckigen Teilchen verursacht wird, während reine Kongolösung optisch leer ist, den gleichen Lichtkegel jedoch bei Zusatz einer dem Bicarbonat äquivalenten Menge Calciumchlorid gibt.

Bei höherer Ca⁺⁺- und Kongokonzentration bildete sich ein flockiger Niederschlag, offenbar aus einem schwer löslichen Salz des Farbstoffes. Nun kann wohl die zur Erreichung des Löslichkeitsproduktes dieses Salzes nötige Ca⁺⁺-Konzentration in unmittelbarer Nähe einer Aragonitnadel wegen deren grösserer Löslichkeit vorhanden sein, wenn dies am Calcitkrystall noch nicht der Fall ist, so dass sich der Farbstoff nur an ersteren niederschlägt und durch die Kapillaren in sie eindringt.

Dass während der Krystallisation gerade umgekehrt die Farbstoffaufnahme durch Aragonit schwächer ist, erklärt sich aus den ganz andersartigen Verhältnissen bei der Ausscheidung. Wegen der von vornherein höheren Ca⁺⁺-Konzentration kann sich das Farbstoffsalz vor oder zugleich mit der Calciumcarbonatausscheidung bilden.

Die völlig regelmässigen Rhomboeder mit rotem Kern, die bei kleiner Kongomenge auftreten, deuten darauf hin, dass Teilchen des Calcium-Kongosalzes als Keime für die Bildung des Calcits wirken. Bei höherem Farbstoffgehalt werden die Flächen des letzteren durch ersteren „passiviert“: die Fortsetzung des Calcitgitters wird unterbunden und es entstehen Störungsformen, indem die Krystallisation durch die dispersen Fremdstoffschichten hindurch von neuen Keimen aus weitergeführt wird.

2. Gallactophenon.

Die durch Gallactophenon hervorgerufenen Wirkungen sind denen von Kongo insofern ähnlich, als die Aragonitbildung in dem untersuchten Gebiet unterdrückt wird, ferner in einem bestimmten Konzentrationsbereich Kombinationsformen des Calcits entstehen und schliesslich ein höherer Farbstoffgehalt verzerrte und verkümmerte Krystalle hervorruft. Der Form nach hat aber die Krystallisation ihr eigenes Gepräge und die wirksamen Mengen des Zusatzes sind grösser als bei Kongo (vgl. Tafel II, Fig. 3).

¹⁾ Hiermit stimmt allerdings nicht überein, dass z. B. Ponceau von Aragonit nicht nachträglich aufgenommen wird, obwohl dieser Farbstoff nach kapillaranalytischen Versuchen eine weit grössere Steighöhe in Filtrierpapier hat als Kongo.

Die schwächste Beeinflussung wurde mit 0,016% Farbstoff bei 31° beobachtet, wo sich neben vereinzelten unscharfen Rhomboedern hauptsächlich Kombinationskrystalle bildeten, deren Flächen meistens nicht klar und häufig fein gestreift waren; sie machten den Eindruck, als ob sie aus dünnen übereinandergelagerten Blättchen beständen und waren schwach gelb gefärbt. — Erniedrigung der Temperatur und Erhöhung des Zusatzes führt zu stärker gefärbten länglichen Gebilden, die unregelmässig längsgestreift sind und zum Teil den Charakter verkümmelter Krystalle tragen. Bemerkenswert ist, dass oft die eine Hälfte des Individuums in der Längsachse viel dunkler ist als die andere.

Weitere Formen (bei 31 bzw. 50° und 0,033% Farbstoffzusatz erhalten) sind schon den somatoiden Bildungen zuzuzählen, bei denen die Krystallnatur gänzlich verwischt ist. Sie haben am meisten Ähnlichkeit mit Körpern, die unter bestimmten Bedingungen mit Nickelsalzzusatz erhalten werden; charakteristisch ist für sie, dass vielfach der eine Teil ganz dunkel und inhomogen, der andere hell ist. — Ob hier sekundäre Bildungen vorliegen oder ein Zusammenhang mit den verkrüppelten Krystallen besteht, hat sich nicht feststellen lassen.

3. Ponceau.

Die Wirkung dieses Farbstoffes beschränkt sich zunächst darauf, dass Calcitwillinge und andere regelmässige Verwachsungen entstehen, also die leichteste Form der Krystallisationsstörung auftritt (vgl. Tafel I, Fig. 2).

Er wird bei etwas gesteigertem Zusatz nur von Aragonit aufgenommen, und zwar sehr stark, ohne dass dadurch eine Störung im Bau der langen (bis 120 μ) Einzelnadeln und sternartigen Formen entsteht. Vermehrter Zusatz verringert die Grösse der Aragonitgebilde und fördert die Aggregation der Teile. Bei 50° wird der Aragonit noch nicht vollständig unterdrückt, bei 36° ist dies, entsprechend der allgemein angetroffenen stärkeren Einwirkung der Lösungsgenossen bei tiefer Temperatur schon zwischen 0,0167 und 0,033% der Fall. Die blumenartigen Formen haben auch hier wie bei Kongozusatz einen roten Kern, der ebenso intensiv gefärbt ist wie der Aragonit; die Blätter sind blassrosa und an den Rändern stark zerfasert. —

Calcit nimmt den Farbstoff nur schwach auf, wird aber schon durch kleine Mengen in der Entwicklung gestört. Es entstehen dann vielfach symmetrische Aggregationsformen, von denen man nicht sagen kann, ob sie aus Rhomboedern oder Kombinationskrystallen zusammengesetzt sind; daneben findet man Kryställchen mit abstumpfen Flächen, die Kombinationsformen sein könnten.

4. Alizarin.

Da die Bicarbonatlösung den Farbstoff ausflockt, wurden nur wenige Versuche angestellt, aus denen jedoch zu ersehen war, dass die Aragonitbildung bei 31° völlig unterdrückt und die Krystallisationsfähigkeit des Calcits gestört wird. Neben verzerrten Rhomboedern waren drusenartige Verwachsungen vorhanden, deren Einzelteile krystallographisch nicht zu bestimmen, aber anscheinend keine Rhomboeder waren. Die Verhältnisse sind somit ähnlich wie bei der Beeinflussung des Calcits durch Ponceau, nur fand keine Anfärbung statt; auch sphärolithische Formen wurden vereinzelt bemerkt.

5. Bismarckbraun.

Die Wirkung ist merklich verschieden von derjenigen der bisher besprochenen Farbstoffe.

Bei 31° und 0,13% Farbstoffgehalt bildeten sich zahlreiche ungefärbte Rhomboederchen von nur 3—9 μ neben Körperchen von 3—6 μ , die selbst wieder aus win-

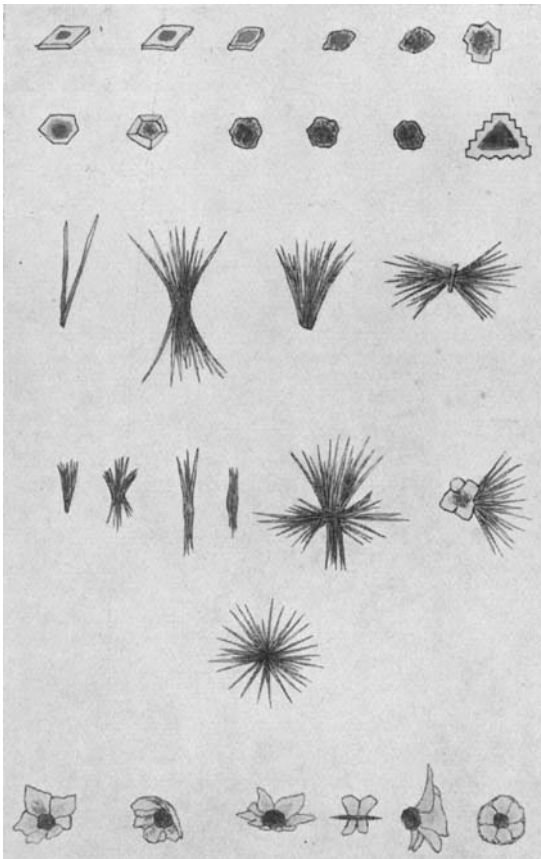


Fig. 1

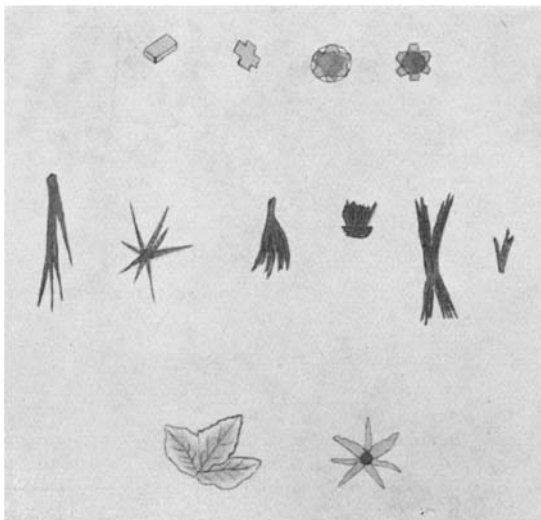


Fig. 2

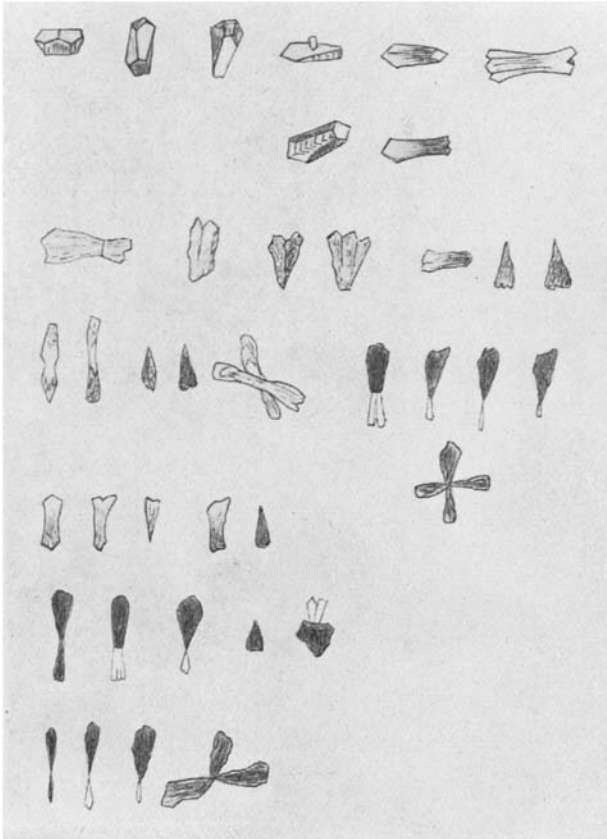


Fig. 3

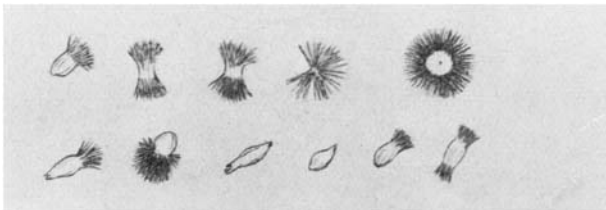


Fig. 4



Fig. 6

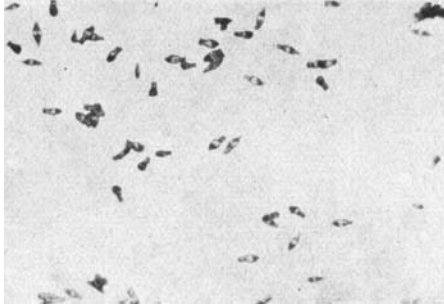


Fig. 7

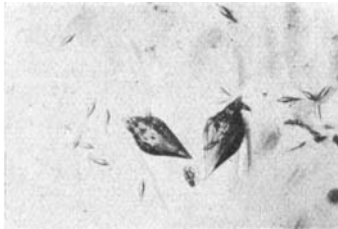


Fig. 8

zigen, oft symmetrisch und parallel angeordneten Rhomboedern bestanden, während Aragonitformen wieder vollständig fehlten. —

Bemerkenswert sind disperse Gebilde (60—120 μ), die bei höherem Farbstoffgehalt (0,0257%) vereinzelt entstanden und für Zerfallsprodukte des hydratisierten Calciumcarbonats gehalten werden mussten. Bei 10° nämlich treten neben einigen unscharfen Rhomboedern von 10 μ grössere Individuen auf, die wie ein Mittelding zwischen Krystall und Tropfen erscheinen. Sie sind dispers und im auffallenden Licht schwach gelb gefärbt. Vielfach zeigen sie Einschnürungen und ähneln auffallend gewissen Formen, die durch Zusatz von Zn⁺⁺ oder Cu⁺⁺ erhalten werden und hier nachweislich aus Hydratkrystallen entstehen. In der Farbstofflösung konnten allerdings klare Hydratkrystalle nicht beobachtet werden. Dagegen zeigten sich auf den Objektträgern hier wie dort häufig längere, am einen Ende breite, am anderen spitz zulaufende Streifen vom Aussehen eines Kometenschweifes, die dicht mit sechseckig erscheinenden Kryställchen besetzt waren und an der oberen Ansatzstelle einen dispersen Tropfen von z. B. ca. 200 μ hatten, wenn der Streifen 600—700 μ lang war.

Diese Streifen sind unverkennbar Bahnen, über die ein halbflüssiges Material abgerutscht ist, und zwar ist so gut wie sicher, dass letzteres das breiartige Zerfallsprodukt eines Hydratkrystalles ist, so dass das Auftreten der Abrutschbahnen als ein Zeichen für die intermediäre Bildung von solchen gelten kann.

6. Eosin.

Bei Anwesenheit von Eosinnatrium oder -ammonium (0,0033%) traten bei 54° noch unbeeinflusste Aragonitformen auf, die bei 30° und erhöhtem Zusatz (0,0066%) verschwanden. Die Calcitbildung war in beiden Fällen nicht gestört, doch schienen die Grundrhomboeder grösser als gewöhnlich (30—40 μ): bei 10° deuteten sich im Vorhandensein von Rhomboedern mit abgestumpften Ecken Habitusbeeinflussungen an. Anfärbung erfolgte nicht.

7. Krystallviolett.

Die Krystallisationen werden bei 31° und 0,0133% Farbstoffzusatz kaum beeinflusst und Färbungen sind nicht zu beobachten. Calcit tritt in Rhomboedern von 30 μ , z. T. mit abstumpfenden Flächen auf, so dass auch hier geringe Habitusbeeinflussung möglich scheint, Aragonit in kurzen Spiessen und Büschelformen. Letztere nehmen mit steigendem Farbstoffgehalt (bis 0,066%) zu, während die Rhomboeder an Grösse abnehmen.

8. Fuchsin.

Die Wirkung von Fuchsin (0,02—0,06%) gleicht bei 31° im ganzen der von Krystallviolett. Gesteigert ist ein Effekt, der auch bei diesem schon zutage tritt. Bei 10° werden neben Rhomboedern Tröpfchen, Flöckchen und grössere disperse Komplexe angetroffen. Die Niederschläge haften nicht am Glas, sondern schwimmen frei herum, und auf dem Objektträger finden sich ganz leere Stellen neben grösseren dicht besetzten Bereichen; alles deutet darauf hin, dass sie nachträglich aus etwas Primärem entstanden und wahrscheinlich Zerfallsprodukte von Hydratkrystallen sind.

9. Tropäolin und Chrysoidin.

Aus wenigen mit diesen Farbstoffen angestellten Versuchen ergab sich keine typische Beeinflussung. Einige Aragonitnadeln liessen durch Parallelstreifung und seltsame Krümmung deutlich erkennen, dass sie nicht einheitlich waren, was jedoch auch schon für die Krystallisationen aus farbstofffreier Lösung zutrifft.

Versuche, die beobachteten Einflüsse auf die Calciumcarbonat-ausscheidung mit physikalischen oder chemischen Eigenschaften der benutzten Farbstoffe in Zusammenhang zu bringen, haben zu keinem nennenswerten Erfolg geführt.

Dieselben gehören ganz verschiedenen Gruppen an und sind teils sauer, teils basisch; auch die kapillaranalytische Vergleichung der Farblösungen für sich und in Mischung mit der Calciumbicarbonatlösung nach der Methode von *Goppelsroeder* lieferte kein ordnendes Merkmal. —

Am weitesten führte noch die ultramikroskopische Untersuchung an Lösungen mit und ohne Anwesenheit von Bicarbonat, die ausgeführt wurde, da nach einer von *Marc* aufgestellten Regel nur kolloide Substanzen an Krystallflächen adsorbiert werden, die Bildung von Adsorptionsschichten aber am ehesten als Ursache der Krystallisationsstörungen in Betracht kommen konnte. Die Beobachtungen lassen sich dahin zusammenfassen, dass diejenigen Farbstoffe morphologisch wirksam zu sein scheinen, die entweder schon für sich oder in Mischung mit der Ca^{++} -Lösung einen ultramikroskopischen Effekt geben.

Nach dem Ergebnis im einzelnen sind die Wirkungen selbst stark individualisiert. Im ganzen lässt sich sagen, dass alle Stufen von der Zwillingsbildung und Habitusbeeinflussung an über die Hydratisierung bis mindestens nahe an die Erzeugung somatoider Formen heran vertreten sind, wenn die letzteren auch noch nicht ganz in ihrer charakteristischen Gestalt und Kleinheit auftreten. Vorherrschend ist jedoch eine Unterdrückung der regelmässigen Fortentwicklung der Gitter beider Calciumcarbonatformen, die sich in der Verkümmernng und gesteigerten Aggregation von Krystallindividuen ausprägt.

Die Ansatzpunkte der Störungen sind zum Teil in der Lösung zu suchen, wohin sie für die Habitusbeeinflussung und Hydratbildung durch Salze (vergl. die vorausgehende Abhandlung) verlegt wurden, und von da aus ergeben sich daher auch die analogen Wirkungen. Hauptsächlich aber liegen sie jedenfalls an den wachsenden Krystallflächen selbst, und zwar dergestalt, dass eine mechanische Passivierung derselben eintritt. Eine solche kann bedingt sein durch die kolloide Beschaffenheit des Farbstoffes oder eines Calciumsalzes desselben selbst, die (entsprechend Beobachtungen von *Marc*) zur Bildung einer Adsorptionsschicht durch Auflagerung führt, oder dadurch, dass durch Austauschadsorption oder topchemische Umsetzung an der Krystallfläche eine Schicht von schwer löslicher Substanz entsteht.

Der Eingriff geht damit hinaus über eine blosse „Abschirmung“ von der Lösung aus — sei es durch lose Komplexbildung mit den Gitterionen (etwa entsprechend *Valeton's* ursprünglicher Deutung der Wir-

kung von Harnstoff auf die Natriumchlorid-Krystallisation), sei es durch eine „Polarisation“ der gelösten Molekeln —, reicht aber im allgemeinen nicht so weit, dass eine vollständige Inaktivierung, d. h. eine Unterbindung des Fortwachsens eintritt. Vielmehr entstehen neue zusammenhängende Gitterkomplexe, die mit den ursprünglichen noch in einem Zusammenhang stehen, so dass das ganze Individuum in der äusseren Form krystallischen Charakter behält.

Wenn das Auftreten des kolloiden Fremdstoffes nicht mehr unmittelbar an der Krystallfläche erfolgt, sondern etwas weiter in die Lösung verlegt wird, entstehen die Bedingungen für somatoide Formung, die in der folgenden Mitteilung diskutiert werden.

Bern, Anorganisches Laboratorium der Universität.

Über Bedingungen und Grundlagen der Bildung somatoider Formen

von V. Kohlschütter, M. Bobtelsky und Carla Egg.

(15. VI. 25.)

In den beiden vorausgehenden Mitteilungen musste bereits mehrfach das Auftreten somatoider Formen berücksichtigt werden, und es war festzustellen, dass mindestens die experimentellen Umstände, die ihre Entstehung veranlassen, denen nahestehen, die in anderen Richtungen die normale Krystallisation beeinflussen. Des weiteren zeigte sich, dass bestimmte Verhältnisse verschiedene Typen solcher Formen reproduzierbar hervorrufen.

Im Folgenden sollen einzelne derselben im Hinblick auf die eigentlichen Bedingungen und Ursachen ihrer Bildung etwas spezieller behandelt werden, wobei wir zuerst eine Art beschreiben, auf deren Untersuchung durch *H. Vater* bereits in der ersten Abhandlung hingewiesen wurde, da sie geeignet ist, die Vorstellung von der Eigenart und dem Wesen der uns interessierenden Objekte zu verschärfen und den Gedanken einer Beziehung der somatoiden Formen zu den Micellen kolloider Zerteilungen zu rechtfertigen.

1. „Scheiben“.

G. Rose hatte unter den Abscheidungsformen von Calciumcarbonat wiederholt flache, runde Körperchen angetroffen, die er kurzweg „Scheiben“ nannte, eine Bezeichnung, die nach *Vaters* Vorgang für den ganzen Typus auch hier beibehalten werden soll.

„Sie haben“, sagt er, „einen runden oder mehr noch einen welligen Rand und im Mittelpunkt eine kleine Kugel oder ein kleines Rhomboeder, was oft schwer zu entscheiden ist, und bilden sich auf der Oberfläche der Flüssigkeit, was für ihre Entstehung eine Bedingung zu sein scheint.“ *Vater* bestätigte dies und ebenso

eine Angabe von *Vogelsang*, dass der Abscheidung der Scheiben keine „gelatinöse Vorstufe“ vorausgeht; sie treten nach ihm immer nur zugleich mit Calcitrhombodern dicht unter der Flüssigkeitsfläche und im Anfang der Ausscheidung auf.

Seine Versuche, ihre Bildung durch bestimmte Lösungsgenossen hervorzurufen, waren ohne Erfolg; gleiche Ausgangsmaterialien gaben gleiche, verschiedene ungleiche Formen, wo sie überhaupt entstanden; es war aber unverkennbar, dass, je sorgfältiger gereinigte Reagentien zur Anwendung kamen, in desto geringerer Anzahl die Scheiben auftraten.

Von besonderem Interesse ist *Vater's* Beschreibung von dem Bildungsgang der Scheiben, die bei der Verdunstung einer Calciumcarbonatlösung entstanden.

Während einer Beobachtungszeit machten die Scheiben innerhalb weniger Tage drei Perioden des Wachsens und eine der Auflösung durch. Bei ihrem Auftreten hatten sie das Aussehen eines abgeplatteten Rotationsellipsoides, das in seinem Äquator von einem senkrecht abstehenden Rande umgeben wird, und waren bei stärkster Vergrößerung nur eben deutlich zu sehen. (Nach *Vogelsang* messen die kleinsten Scheiben 1—2 μ , die grössten selten 10 μ). Der Kern war dauernd ohne sichtbare Struktur, der Rand zuerst ebenfalls. Anfangs wuchsen beide gleichmässig bis zu 10—20 μ Durchmesser in der Flächenansicht, weiterhin aber nur der Rand, der sich allmählich in mehrere Lagen blumenblattähnlicher Gebilde zerlegte. Das Maximum des Durchmessers während dieses Wachsens betrug 50 μ . Später krümmten sich die Blätter gewöhnlich einseitig nach oben oder unten, „so dass der Flächenanblick dem einer halbgefüllten Rose ähnlich wurde.“ Von da an setzte der Zerfall ein, während dessen die Gebilde sich langsam und unregelmässig wieder auflösten und die gleichzeitig abgeschiedenen Rhomboeder auf ihre Kosten weiterwuchsen.

Die Zeit, in der die Scheiben ihr Dasein durchlaufen, hängt ausser von zufälligen Umständen von der Menge freier Kohlensäure sowie der Temperatur ab. *Vater* kommt zu dem Schluss, dass sie nicht durch physikalische Verhältnisse hervorgerufen werden, sondern durch nicht näher bestimmbare Lösungsgenossen, und es sich bei ihnen nicht um reines Calciumcarbonat, sondern um „molekulare Gemische von vorherrschenden Kalkspatmolekeln mit einer minimalen, zurzeit noch nicht quantitativ bestimmbarer Menge von Fremdstoffmolekeln“ handelt. Zur Bekräftigung dieser Auffassung verweist er auf Versuche von *Harting*, der Calciumcarbonat bei Gegenwart von organischen Substanzen wie Eiweiss, Gelatine, Blut, Galle usw. in Formen erhielt, von denen einige den *Rose-Vater's*chen Scheiben sehr nahe stehen und fast alle wenigstens dem gleichen Formentypus angehören, in denen aber zum Teil beträchtliche Mengen der organischen Stoffe (7—13%) nachgewiesen wurden. —

Wir selbst sind mehrfach somatoiden Bildungsformen von Calciumcarbonat begegnet, an deren voller Identität mit den Scheiben *Rose's*, *Vogelsang's* und *Vater's* wir auf Grund der anschaulichen Darstellung des letzteren nicht zweifeln konnten. Indessen gelang es auch uns nicht, sie unter ebenso bestimmten Bedingungen zu erzeugen, wie wir sie bei unseren sonstigen Versuchen eingehalten haben.

Am besten erhielten wir sie mit einem technischen Eosinpräparat, das für unsere Versuche über den Einfluss von Farbstoffzusätzen als zu schlecht definiert verworfen worden war. Schon bei kleinen Zusätzen entstanden hiermit sowohl bei gewöhnlicher Temperatur wie bei 40° und 70° neben Calcitrhombodern zahlreiche Körperchen, die linsenförmigen Tröpfchen glichen. Der anfangs kaum sicht-

bare Rand verbreiterte sich mit der Zeit und schliesslich entstanden blütenähnliche Gebilde, vergleichbar denen, die sich mit Kongo im Aragonitbildungsgebiet nur viel grösser gezeigt hatten; dabei war entweder die blattartige Umrandung gefärbt und der völlig isotrope Kern farblos oder umgekehrt. —

Auch mit kleinen Gelatinemengen haben wir in Übereinstimmung mit einer Beobachtung von *Vogelsang* gelegentlich die Scheiben bekommen.

Zeitweilig waren wir geneigt, den abgeplatteten runden Kern für eine umkrustete Gasblase zu halten, wurden aber schliesslich überzeugt, dass er aus einem hochdispersen Gel bestand, das beim Trocknen glasartig blieb, bei längerer Zeit aufbewahrten Präparaten aber inhomogen wurde. Die Gestalt des Anfangskörpers erinnert durchaus an diejenige, die Tropfen einer mit Wasser nicht mischbaren Flüssigkeit auf dessen Oberfläche annehmen, und scheint darauf hinzuweisen, dass eine zuerst flüssige Masse durch die Grenzflächenspannungen zur Linse geformt wird, an deren Rändern als an Stellen grösster Oberflächenspannung das Wachstum weiter geht.

Wir kommen daher auch zu der Anschauung, dass das Auftreten der Scheiben an die Gegenwart irgend einer kolloiden Substanz gebunden ist, die die Calciumcarbonatausscheidung zunächst in einem gelartigen Zustand festhält und mindestens teilweise in die Körper übergeht. Deutet doch auch der Umstand, dass die Scheiben bei offenbar sehr geringer Verunreinigung der Lösung nur dicht an der Oberfläche erscheinen, darauf hin, dass kolloiden Stoffen, die dort durch Adsorption angereichert sind, eine Rolle bei ihrer Bildung zukommt.

Damit werden sie ohne Weiteres in eine Parallele zu den ultramikroskopischen Micellen gesetzt, denn ihre Bildungsbedingungen sind von derselben Art, wie sie bei anderen Stoffen zu kolloiden Lösungen führen. Sie wirken sich hier nur anders aus, einmal weil die Reaktion selbst und die Gegenwart des Schutzkolloids lokalisiert sind, sodann weil der ausscheidbare Stoff verhältnismässig löslich und krystallisationsfähig ist.

2. „a-Formen“.

Der in diesem Abschnitt behandelte Typus bildet eines der Objekte, mit denen wir uns speziell befasst haben, da er durch seine Verbreitung, verhältnismässig sichere Erzeugbarkeit und einigermaßen übersichtliche Bildungsbedingungen für das Studium somatoider Formen überhaupt wichtig schien. Wir bezeichneten ihn im Anfang unserer Versuche als „a-Form“, um die ihm angehörenden Gebilde von anderen Formen zu unterscheiden, die unter sehr ähnlichen Bedingungen entstehen, aber von anderer Natur zu sein scheinen und „b-Formen“ genannt wurden. Die Beibehaltung dieser Journalbezeichnungen mag zur Erleichterung unserer Ausführungen gestattet sein, da unter „a-Form“ eine ganze Gruppe von Somatoiden, die in genetischem Zusammenhang stehen, zu verstehen ist, eine anschauliche, die indivi-

duelle Gestalt treffende Benennung aber deswegen sich schwer finden lässt.

Fig. 4 (Tafel II) gibt eine Anzahl typischer Glieder, die bei einem bestimmten Versuch (Nr. 130b, s. u.) erhalten wurden, wieder, und lässt die Art ihrer Entwicklung erkennen.

Im Anfangsstadium hat man es mit winzigen ovalen, mitunter gerippten Körperchen (10—20 μ) zu tun, die beidseitig zugespitzt sind („a-Keim“); weiterhin spalten sich die Enden ein- oder beidseitig auf und wachsen in gebogenen Fasern büschelförmig aus, während das aufgebauhte Mittelstück sich entweder krystallich versteift oder durch stärkere Entfaltung der Faserbüschel mehr oder minder vollständig zum Verschwinden gebracht wird.

Der Endzustand, der bei hinreichend langem Verweilen in der Flüssigkeit und bei Anwesenheit von genügend Lösung fast immer erreicht wird, ist eine „zerfaserte“ oder „stachelige“ Kugel mit einem kleineren oder grösseren Kern oder ein Sphärolith mit rundlicher Mitte und radialstrahliger Hülle.

Auch diese letztern Gebilde sind nach ihren Dimensionen und wegen des offensichtlichen Zusammenhangs mit den anfänglichen Formen noch zu den Somatoiden zu rechnen; in ihrer Fortentwicklung vergrössern sie sich indessen unter Umständen so weit, dass man sie schon den Krystallaggregaten zurechnen kann.

Die experimentellen Bedingungen ihrer Erzeugung setzen die „a-Formen“ am unmittelbarsten in Beziehung zu den in den vorausgehenden Mitteilungen behandelten Störungsformen.

Ihr Auftreten liess sich besonders gut bei Abscheidung von Calciumcarbonat aus Bicarbonatlösung unter Anwesenheit gewisser Mengen von Kobalt- und Nickelsalzen beobachten, doch ist zu betonen, dass¹⁾ auch ganz andersartige Fremdsubstanzen ihre Bildung veranlassen können.

Den Vorteil, den die Verwendung speziell von Kobalt- und Nickelsalzen bot, fanden wir darin, dass sie die somatoiden Formen in deutlicher Abstufung gewissermassen als Steigerung der Wirkungen liefern, die zur Habitusbeeinflussung und Hydratkrystallbildung führen, — sofern man den durch Konzentrationsvermehrung der Lösungsgenossen hervorgerufenen Effekt als eine solche ansehen darf —, und dass sie ausserdem unter gewissen Bedingungen einheitlich a-Formen entstehen lassen und die Krystallisationsbeeinflussung weniger als bei andern Zusätzen von Zufälligkeiten abhängig ist.

Unsere sehr zahlreichen systematischen Versuche in ihrer Gesamtheit wiederzugeben, ist nicht möglich, da das Ergebnis eines jeden vollkommen nur durch eine Abbildung festhaltbar sein würde. Was wir von Einzelbeobachtungen und Folgerungen daraus mitteilen können, gruppieren wir nach den benutzten Abscheidungsverfahren. Für die Unterscheidung bestimmter Formen benutzen wir Bezeichnungen, die sich sonst in der Literatur finden, wo es sich zweifellos um die gleichen Objekte handelt.

a) Zersetzung von Bicarbonatlösungen im Luftstrom.

Wir haben in der 2. Mitteilung²⁾ erwähnt, dass aus Lösungen mit einem gewissen Strontiumgehalt somatoide Formen erhalten wurden,

¹⁾ Vergl. Helv. 8, 468 (1925).

²⁾ Helv. 8, 470 (1925).

die in der gleichen Art unter bestimmten Bedingungen mit Kobaltsalzen entstehen und als Glieder einer stetigen Entwicklungsreihe aufgefasst werden müssen. Hier sei zur Ergänzung dessen, was z. T. dort schon kurz berichtet wurde, und zur Erläuterung der beigegebenen Tafel (Tafel III, Fig. 5) an Hand eines Auszuges aus den Protokollen einer unserer Versuchsreihen nochmals vorgeführt, wie sich mit steigendem Kobaltgehalt die Abscheidungsform ändert.

Vers.- Äquiv.-Verh.
Nr. Co : Ca

8 — 9°

- 44 1:265 Viele reine Grundrhomboeder R (25—30 μ) neben solchen mit kleiner Fläche $-mR$. Einzelne Krystalle mit gleich stark ausgebildeten Flächen R und $-mR$, zuweilen mit unscharfen Kanten, öfters mehrere tafelig übereinander gelagert.
- 43 1:104 Die Grundrhomboeder sind zugunsten flächenreicherer Kombinationen $R - mR$ verschwunden, deren Flächen vielfach aus regelmässig übereinander liegenden Schüppchen bestehen, wodurch sie trübe erscheinen.
- 50 1:74 Krystalle vom Charakter wie bei Vers. 43, nur kleiner, zahlreicher und schlechter ausgebildet; Flächen meist regelmässig gerippt.
- 45 1:52 Längliche Kryställchen, säulenförmig oder zugespitzt; Flächen meist trübe durch Mikrostruktur. Vereinzelt regelmässige Verwachsungen mehrerer Kryställchen.
- 48 1:40 Längliche Gebilde (20 μ), kaum noch krystallisch, aber der Form nach mit den Kryställchen von Versuch 45 in Zusammenhang. Zahl der Individuen merklich vermehrt.
- 47 1:34,2 Der krystallische Charakter ist völlig unterdrückt. In grosser Zahl, teils „a-Keime“, teils „hantelförmige“ Körperchen.
- 45 1:26 Plötzliche Ausscheidung strahliger Gebilde aus übersättigter Lösung; vereinzelt regelmässig umgrenzte isotrope Formen.
- 51 1:20 Disperser, in der Flüssigkeit verteilt und nicht am Glase festsitzender Niederschlag, zwischen flockigen Material (bas. Kobaltsalz) zerfaserte Kugeln und andere Formen mit regelmässiger Umrandung enthaltend; augenscheinlich Umwandlungsprodukt von Hydratkrystallen.
- 52 1:14,7 Glitzernde, grosse Hydratkrystalle (100—150 μ) in taflicher Ausbildung, 7- bis 8-seitig umgrenzt.
- 42 1:12,6 Stachelkugeln (durchschnittlich 30 μ), oft kettenartig aneinandergereiht.
- 41 1:6,06 Sphärolithe und „Semmelformen“, vereinzelt Stachelkugeln.

22°.

- 38 1:126 Rhomboederbildung auch bei der höheren Temperatur unterdrückt. Kreisrunde Sphärolithe mit heller Mitte und dunklerem Rand. Vereinzelt grosse, tropfenartige Gebilde mit Einschnürungen.
- 37 1:63 Hauptsächlich „a-Formen“; vereinzelt grössere Komplexe in den Dimensionen der Hydratkrystalle; daneben durchlöchernte Reste von solchen.
- 35 1:32 Neben Sphärolithen und „a-Formen“ (25 μ) durchlöchernte Gebilde (bis 100 μ), anscheinend hohle Kugeln mit zerrissenen kolloiden Häutchen an der Oberfläche.
- 40 1:8,7 Wie bei Versuch 35, nur fehlen die Sphärolithe.
- 33 1:0,7 Schwach rosagefärbte Ausscheidung, offenbar von basischem Kobaltcarbonat. Grössere plastische Kugeln mit gesprungener Oberfläche.

50°.

- 124 a 1:52 Der Temperatur entsprechend neben Calcit (in der Kombination $R - mR$) Aragonit in langen Nadeln (30—40 μ) und in Verwachsungen (bis 120 μ).
- 124 b 1:17 Nur noch vereinzelte Calcitkrystalle. Neben zerfaserten Büscheln hauptsächlich Stachelkugeln (60—90 μ), von denen einige ihren Bau deutlich erkennen lassen: Um einen runden Kern sind die Nadeln radial angeordnet; der Übergang vom hellen nadligen Rand zum undurchsichtigen Kern ist diskontinuierlich.
- 125 a 1:10 Calcitbildung völlig unterdrückt. Auch die gewöhnlichen Aragonitformen fehlen. Vorwiegend Stachelkugeln, jedoch ohne runden Kern, dem Eindruck nach aus Büscheln entstanden.
- 125 b 1:4,85 Die Stachelkugeln treten an Zahl gegenüber den Büscheln zurück.
- 130 b 1:2,6 Die ganze Reihe der „a-Formen“ sehr deutlich und ausschliesslich. Bodenkörper von flockigem Material (bas. Kobaltcarbonat).

Es ist deutlich ersichtlich, wie *durch allmähliche Steigerung des Gehaltes an ein und demselben Lösungsgenossen die ganze Skala der Störungsformen, angefangen von leichten Beeinflussungen der Grundform und des Habitus bis zu somatoiden Bildungen erhalten werden kann* und letztere bei Konzentrationen auftreten, wo gleichzeitig mit der Calciumcarbonatausscheidung kolloide fremdstoffliche Umsetzungsprodukte entweder direkt in Erscheinung treten, oder bei weiterer Vermehrung des Zusatzes abgeschieden werden¹⁾.

b) Langsame Neutralisation von Bicarbonatlösung mit Ammoniak.

In der 2. Mitteilung²⁾ wurden Versuche erwähnt (Abschn. 3), bei denen die Calciumcarbonatausscheidung dadurch herbeigeführt wurde, dass man gasförmiges Ammoniak auf Bicarbonatlösung einwirken liess, indem man flache Schälchen mit den Lösungen unter eine Glocke neben Ammoniaklösung stellte. Nach diesem Verfahren schied sich Calciumcarbonat festhaftend am Boden und als Decke auf der Flüssigkeit ab.

Bei Zusatz der geringsten Mengen Fremdsalz, die eine Wirkung auf die Calcitabscheidung hatten, wurden Habitusbeeinflussungen sowie Krystallverkümmierungen und -aggregationen der früher beschriebenen Art beobachtet. Die in diesem Abschnitt behandelten somatoiden Formen wurden bei vermehrtem Zusatz ebenfalls, und zwar wieder am deutlichsten mit Kobalt- und Nickelsalz erhalten, doch musste die Reaktion durch Wahl einer geeigneten Konzentration für die Ammoniaklösung (n. bis 0,5-n.) reguliert werden. Auch dann bildeten sich von der Oberfläche her Schlieren kolloider Trübungen, die sich in die Flüssigkeit senkten und schliesslich absetzten. Die Decke bestand aus guten Rhomboedern, während sich am Boden ein undurchsichtiger dichter Niederschlag in dünner Schicht ablagerte, an dessen Stelle sich hernach ausgesprochene „a-Formen“ von den winzigsten hanfkornähnlichen Keimen an bis zu grösseren ein- und zweiseitig entwickelten gegliederten Körperchen vorfanden.

¹⁾ Vgl. hierzu das Ergebnis der Beimischung von Strontiumbicarbonat auf die Calciumcarbonatabscheidung. Mitt. II.

²⁾ Helv. **8**, 470 (1925).

Daneben wurden „semelförmige“ und — namentlich bei Ni-Zusatz — blütenartige sowie längliche „trommelschlägelartige“ Gebilde angetroffen. — Teilweise traten auch Gestalten auf, wie sie für die Krystallisation aus manchen farbstoffhaltigen Lösungen charakteristisch sind, so dass man auch nach diesen Versuchen auf einen nahen Zusammenhang der Bildungsbedingungen für alle Typen von Störungsformen schliessen muss.

Das Konzentrationsgebiet, in dem bei dieser Abscheidungsmethode der Zusatz nur im Habitus beeinflusste Krystalle hervorruft, ist speziell bei Kobaltsalz klein gegenüber dem, was bei der Zersetzung durch Austritt von Kohlendioxyd gefunden wurde. Es ist aber zu beachten, dass durch Ammoniak von Anfang an Ausscheidungen von kolloiden Umsetzungsprodukten mit dem Zusatz herbeigeführt werden. Ihr Absitzen reinigt die oberen Schichten und veranlasst infolgedessen dort unbeeinflusste Krystallisation. Am Boden bilden sich die somatoiden Formen erst später inmitten kolloiden Materials (bas. Kobaltsalz).

Wenn bei anderen Metallsalzzusätzen die Wirksamkeitsgrenzen für die Bildung beeinflusster oder aggregierter Krystalle teilweise viel höher liegen (z. B. bei Ni⁺⁺), so ist das jedenfalls ein Hinweis darauf, dass die Löslichkeit der kolloid ausscheidbaren Fremdstoffe grösser ist und die Ionenwirkung, die sich in Habitusänderungen äussert, bis zu grösseren Konzentrationen bestehen bleibt.

Andererseits muss wohl aus der Tatsache, dass die im Gebiet somatoider Formung auftretenden Calciumcarbonatgebilde bei verschiedenen Zusätzen typisch verschieden sind, gefolgert werden, dass die Wirkungsweise des kolloiden Fremdstoffes von dessen spezifischer Natur abhängt.

c) Zersetzung von Calciumbicarbonatlösung an freier Atmosphäre.

Die im vorhergehenden beschriebenen Verfahren der Calciumcarbonatabscheidung wurden angewendet, um mit den gleichen Methoden, die sich für die Untersuchung der Habitusbeeinflussung und Hydratkrystallbildung als zweckmässig erwiesen hatten, in das Entstehungsgebiet somatoider Formen vorzudringen. Die Orientierung unter den letzteren wäre indessen wesentlich schwieriger gewesen ohne die Erfahrungen, die schon vorher in ausgedehnten Versuchsreihen mit der Verdunstung von Bicarbonatlösungen gewonnen worden waren.

Die Bedingungen derselben wurden in der Weise variiert, dass einerseits kleine Flüssigkeitsmengen (5 cm³) von verschiedener Ca⁺⁺-Konzentration (0,0165-n. und 0,0065-n.) in flachen Schälchen, die unter das Mikroskop gebracht werden konnten, anderseits grössere Lösungsvolumina, von deren Oberfläche die Ausscheidungen zur Beobachtung auf Objektträgern abgehoben werden mussten, der Kohlendioxydabgabe überlassen wurden, wobei wiederum die Lösungen entweder mit Filtrierpapier bedeckt in einem Schranke standen, oder unter einer Glocke, die in Verbindung mit einer Aspiratorflasche war, so dass ein dauernder geringer Unterdruck bestand, ohne dass gleichzeitig Flüssigkeit abunstete. — Nach 1—2 Tagen (bei grösseren Flüssigkeitsmengen erst in 6—8 Tagen) waren in der Regel genügend ausgeprägte Krystallisationen als Decke vorhanden, die bei reinen Lösungen aus isolierten,

lose zusammenhängenden Grundrhomboedern bestanden; auf dem Boden der Schälchen traten von Anfang an Aggregationen und Zwillingsbildungen auf¹⁾.

Von den Versuchen mit Zusätzen teilen wir zusammengefasst einiges über die Wirkung von Kobaltchlorid mit.

Bei höherer Ca^{++} -Konzentration war bei Anwendung kleiner Flüssigkeitsmengen bis zu $\text{Co}:\text{Ca} = 1:\text{ca.}100$ keine merkliche Beeinflussung der Krystallisation zu beobachten; bei $1:50$ traten in der Entwicklung gestörte Krystalle auf, bei $1:30$ „Hanteln“, in deren durchsichtigen Kugeln eine zweite von kleinerem Radius zu sitzen schien; oft war die eine Kugel klar, die andere trüb und gerauht. Daneben fanden sich Gebilde, die schon den namentlich mit Nickelchlorid erhältlichen „b-Formen“ nahestehen, späterhin zwischen winzigen sechseckigen Krystallgebilden die sämtlichen „a-Formen“ bis zu den runden zerfaserten Kugeln. — Von $\text{Co}:\text{Ca} = 1:20$ an war die Oberfläche nach einem Tag mit einer klaren zusammenhängenden Haut bedeckt, die in den Farben dünner Blättchen schillerte; an ihrer Stelle fanden sich nach 2—3 Tagen Krystallverwachsungen und gestörte Formen vor, während der Boden von vollentwickelten a-Formen und einzelnen hantelförmigen Doppelkugeln bedeckt war. Bei noch höherem Co^{++} -Gehalt ($1:10$) wurde die klare Haut dicker und unter ihr wurden dann später die a-Formen zahlreich und regelmässig, namentlich in Gestalt der winzigen unzerfaserten Keime angetroffen.

Die Beobachtungen sind folgendermassen zu deuten: Beim Vorhandensein von genügend Kobaltsalz kann sich gleichzeitig mit Calciumcarbonat eine kolloide Substanz — jedenfalls aus basischem Salz bestehend — bilden, die, wenn die Ausscheidung durch Entweichen von Kohlendioxyd von der Oberfläche aus erfolgt, als dünne Gelhaut auf dieser sichtbar wird und die dort eintretende Calciumcarbonatausscheidung in kolloiddispersen Zustande erhält. (Die gleichen Verhältnisse liegen für den Boden vor, da der Diffusionsstrom für Kohlendioxyd von diesem nach oben geht.) — Mit der Entstehung eines solchen kolloiden Materials ist auch schon bei geringerem Kobaltgehalt zu rechnen, und zwar wird dieses bei kleiner Fremdstoffkonzentration vorwiegend an den sich bildenden Calcitkrystallen auftreten und hier die Störungen ihrer Entwicklung veranlassen, die bei den Farbstoffzusätzen beobachtet wurden. Grössere Mengen verursachen die eigentümlichen Gebilde, die als b-Formen noch beschrieben werden und anscheinend dadurch zustande kommen, dass halbflüssige Gelmassen in Krystallisationsvorgänge hineingezogen werden, bezw. Oberflächenkräfte jener in Wechselwirkung mit den krystallbildenden Kräften treten. — Wenn die Lösungsschichten an der Oberfläche, in denen die ersten Ausscheidungen erfolgen, an Calciumcarbonat und an kolloider Substanz verarmen, entstehen die Bedingungen für die Bildung der a-Keime und der daraus sich entwickelnden Formen. Mit anderen Worten: die Bildung der a-Formen ist an ein bestimmtes Verhältnis von Calciumcarbonat zu kolloider Substanz gebunden; beim Überwiegen der letzteren entstehen b-Formen, bei ihrer Herabsetzung tritt nur gestörte Krystallentwicklung ein.

¹⁾ Das Calciumcarbonat für die Herstellung der Bicarbonatlösung war bei diesen Versuchen durch Fällung von Calciumchlorid mit Ammoniumcarbonat erhalten und gut ausgewaschen worden.

Dies wird durch die folgenden Beobachtungen bestätigt. In von vornherein verdünnteren Ca^{++} -Lösungen entstehen, da die Bildung der kolloiden Substanz von der Konzentration beider Lösungskomponenten abhängt, auch bei höheren Co^{++} -Konzentrationen noch a-Formen. Wendet man andererseits grössere Lösungsmengen an und filtriert, nachdem sich eine Decke gebildet hat, wiederholt ab, so kann man verfolgen, wie die Ausscheidung die Stufen der Beeinflussung rückwärts durchläuft: während zuerst unter der zusammenhängenden Gelhaut Hantel- usw. Formen auftreten, erhält man späterhin zunächst zerfaserte Kugeln, dann die übrigen weniger entwickelten a-Formen, weiter ihre ersten Anfänge neben winzigen sechseckigen Krystallen, die entweder flache Rhomboeder oder Zwillinge sind, und schliesslich grössere deformierte Krystalle bzw. Kombinationsformen. —

Die bei diesen Versuchen erhaltenen a-Formen waren an ihren büschelig ausgebreiteten Teilen meist schwach rosa oder lila angefärbt; an ihren kompakteren Mittelstücken sowie an den nicht zerfaserten ovalen Keimen war keine Färbung bemerkbar. Bei starker Vergrösserung erwiesen sich die radialstrahligen Auswachsungen der kugeligen Formen nicht als gerade einheitliche Krystallnadeln, sondern als mehr oder minder gekrümmte inhomogene Fasern, an deren äusserstem Ende oft ein Kügelchen zu sehen war. —

Besonders gut konnten die a-Formen und ihre typische Entstehungsweise auch bei Zusatz von Nickelchlorid beobachtet werden, obwohl die Bedingungen für ihr Auftreten hierbei begrenzter sind und spezieller herausgearbeitet werden müssen.

Der Einfluss des Zusatzes auf die Abscheidungsform in der Decke macht sich in der verdünnten und konzentrierteren Ca^{++} -Lösung von $\text{Ni} : \text{Ca} = \text{ca. } 1 : 130$ an im Auftreten von Zwillingen geltend, die am Boden schon vorher erscheinen; von $1 : 65$ an entstehen abgerundete und in der Entwicklung gestörte Krystalle. Bei weiterer Steigerung an Nickelsalz bekommt man a-Formen und zwar in der verdünnten Lösung bei $1 : 15$, in der gesättigten bereits bei $1 : 30$; dann bildet sich bei entsprechend verschiedenen Konzentrationen in beiden Lösungen eine glasartige, schmiegsame Haut aus, die sich mit der Zeit in eine staubartige Decke mit den für Nickelzusatz typischen Formen verwandelt; schliesslich (bei ca. $1 : 3$ bzw. $1 : 6$) wird die Haut stabiler, und nur unter ihr finden sich winzige b-Keime oder grössere Gebilde dieses Formtypus vor. —

Mit kleinen und grossen Flüssigkeitsmengen beobachtet man im wesentlichen das gleiche, nur dass der Zeitpunkt und die Zusatzmengen, bei denen die charakteristischen Erscheinungen auftreten, verschoben sind.

Einheitlich wurden a-Formen in sehr guter Ausprägung erhalten, wenn man die Ausscheidung unter der Aspiratorglocke vor sich gehen liess, wobei offenbar der besondere Effekt der Anordnung darin bestand, dass die Austrocknung der in der Oberflächenschicht angesammelten kolloiden Substanz und damit die Bildung einer sichtbaren Gelhaut vermieden wurde.

Mit einer Ca^{++} -Lösung $0,0125\text{-n.}$ und $\text{Ni} : \text{Ca} = 1 : 25$ wurden die in Photographie 6 und 7, Tafel IV mit ca. 200-facher Vergrösserung wiedergegebenen Abscheidungen erhalten. Die erstere (Tafel IV, Fig. 6) ist unmittelbar mit der Flüssigkeit auf-

genommen, die letztere (Tafel IV, Fig. 7) nach dem Eintrocknen der mit dem Präparat auf einem Objektträger herausgehobenen Flüssigkeit. Man sieht daher auf jener noch eine Anzahl kleinerer trüber sechseckiger Krystallgebilde, die während der Verdunstung der Flüssigkeit sich weiter zu a-Formen entwickelt haben; auf dieser ist auch der Fortschritt in der Ausgestaltung der ursprünglich noch zahlreichen a-Keime zu erkennen.

Die Endform, die zerfaserte Kugel, wird mit Nickelsalzen nur selten beobachtet. Diese unterscheiden sich in ihrer Wirkung von den Kobaltsalzen namentlich auch dadurch, dass beim Überschreiten der a-Formen liefernden Konzentrationen (ca. 1:16) andere Verhältnisse auftreten, die sich in der Entwicklung von b-Formen äussern.

d) Zersetzung von Hydratkrystallen.

Zu einer guten Beobachtung von a-Formen und zugleich zu weiteren Aufschlüssen über ihre Bildungsbedingungen führten Versuche über die Umwandlung von Hydratkrystallen.

Bei Besprechung der Hydratkrystallbildung unter dem Einfluss von Lösungsgenossen (vgl. 2. Mitteilung¹) wurde darauf hingewiesen, dass sich ihr Auftreten häufig nur durch das Vorhandensein eigentümlicher Zerfallsprodukte erkennen liess. Solche fanden sich vor in Gestalt von keilförmigen Abrutschbahnen aus dispersem Material, in denen mitunter eine Zerlegung in polygonale Felder (wahrscheinlich regelmässige Schrumpfungsf lächen darstellend) zu sehen war; oder als disperse Abscheidungsprodukte, die manchmal noch deutlich die Umgrenzung der Hydratkrystalle erkennen liessen, manchmal aber schon abgerundet und teilweise in rundliche Komplexe unterteilt waren; oder schliesslich als feinpulveriges Sediment.

Im ganzen liessen sich folgende Umwandlungsstufen abgrenzen: 1. Der Hydratkrystall wird durch topochemische Zersetzung dispers, ohne seine Umgrenzung zu verlieren, wobei er unter Umständen vollständig klar bleibt, zwischen gekreuzten Nicols aber in allen Lagen aufhellt. — 2. Die lockere, aber in sich zusammenhaltende Pseudomorphose erfährt eine Abrundung. — 3. Äussere Anstösse infolge der Bewegung in der Flüssigkeit oder innere Spannungen führen zu Unterteilungen oder Zerbröckelung. — 4. In den deformierten Produkten tritt eine Umkrystallisation zu Rhomboederchen ein.

Bei Anwesenheit von Fremdstoffen entstehen aus den fertigen Krystallen verschiedenartige Zerfallsprodukte, die — so sehr man dabei dem Zufall eine Rolle einräumen muss und so schwer man ihre Beschreibung differenzieren kann — dem Beobachter doch ein typisches Bild des Umsetzungskörpers für jedes Reaktionsmedium einprägen. Die Bildung regelmässig gegliederter Formen konnte bei diesen Versuchen nicht festgestellt werden.

Bei Beobachtung der langsamen Zersetzung von Bicarbonatlösungen glaubten wir indessen Anhaltspunkte dafür gefunden zu haben, dass die a-Formen durch unmittelbare Umlagerung aus kleinen Hydratkrystallen hervorgingen, da die im vorigen Abschnitt erwähnten sechseckigen Kryställchen für solche gehalten wurden. Letzteres hat sich als irrtümlich herausgestellt, veranlasste jedoch eine Untersuchung des Verhaltens von Hydratkrystallen in Salzlösungen, die in anderer Beziehung lehrreich war.

¹) Helv. 8, 480 (1925).

Versuche in bewegter Flüssigkeit. — Hydratkrystalle aus Zuckerkalk — und zwar sowohl grosse wie kleinste — wurden unter Durchleiten von Luft verschieden konzentrierten Kobaltchlorid- und Nickelchloridlösungen (0,1-n. bis ca. 0,0005-n.) ausgesetzt. Bei den höchsten Konzentrationen drang das Reagens rasch in die Krystalle ein und es entstanden scharfkantige Pseudomorphosen, die trotz der Bewegung kaum deformiert wurden: Bei abnehmendem Salzgehalt bildeten sich Umhüllungspseudomorphosen, die Aufquellungen zeigten, weiterhin fanden nur stellenweise Umsetzungen statt, bis schliesslich innerhalb der Pseudomorphosen oder an ihnen Umkrystallisation zu Rhomboedern und Abscheidung von gefärbten und in sich nicht einheitlichen moosartigen Formen eintraten.

Versuche in unbewegter Flüssigkeit. — Wurden dagegen gut ausgewaschene Hydratkrystalle in Schälchen mit Co⁺⁺-Lösungen sich selbst überlassen, so bildeten sich bei höherer Konzentration (0,01—0,1-n.) rasch rosa bis intensiv violett gefärbte Pseudomorphosen, die sich beim Liegen unter Wasser und beim Trocknen nicht veränderten. In den verdünntesten Flüssigkeiten (0,002—0,001-n.) waren nach mehreren Tagen am Boden und auf der Oberfläche Rhomboeder und flächenreichere Kryställchen vorhanden: zwischen ca. 0,002—0,005-n. wurden zahlreiche a-Formen angetroffen, doch liess sich ihr Bildungsgebiet nicht scharf abgrenzen, da auch hier Zufälligkeiten eine Rolle spielen.

Eine grössere Anzahl Versuche mit 0,005-n. Lösung warf indessen Licht auf ihre Entstehung.

Der allgemeine Verlauf war folgender: Bei Zugabe der Lösung wurden die Krystalle trübe und schwach rosa gefärbt. In diesem Zustand verblieben sie 16—20 Stunden. Dann bildeten sich vorzugsweise auf den Krystallen, doch auch frei in der Lösung winzige Pünktchen, die sich im weiteren Verlauf entweder zu kleinen Krystallen oder zu den typischen a-Formen auswuchsen.

Die Hydratkrystalle wurden dabei teils dünner unter Beibehaltung ihrer Umrisse, teils an den Rändern oder im Innern ausgehöhlt. Keime in der Nähe bohrten sich bei der Weiterentwicklung in sie ein, wie das auch sonst bei der Umwandlung labiler Krystalle beobachtet wird, und darauf beruht, dass das stabile Produkt sich in der Richtung des grössten Konzentrationsgefälles am stärksten entwickelt¹⁾. Die ovalen a-Keime zeigten meist schon an der Grenze ihrer Erkennbarkeit äusserst fein aufgespaltene Spitzen; ihre Bildung und Entwicklung konnte starken Verzögerungen unterliegen.

Eine direkte Umwandlung des pseudomorphen Produktes oder kleinerer Bruchstücke davon konnte auch hier nie wahrgenommen werden; die a-Formen bilden sich genau so über den gelösten Zustand wie die Calcitkrystalle.

Bei höherer Temperatur (35—40°) entstanden keine a-Formen, sondern nur Rhomboeder und Körner aus solchen. Dies Resultat ist wichtig, weil danach erstere nicht für Aragonitbildungen gehalten werden können, auf welche Temperaturerhöhung fördernd wirken müsste.

Es wurde noch untersucht, ob die Bildung der a-Formen durch Lösungsgenossen der früher benutzten Art beeinflusst werden könne, wozu auch deren Wirkung auf die Hydratkrystallzersetzung gesondert zu betrachten war.

¹⁾ Lehmann, Mol.-Phys. I, 535.

Dabei fand sich, dass z. B. Kaliumchlorid die Umwandlung beschleunigte, ohne den Habitus der Rhomboeder zu beeinflussen; zusammen mit Kobaltchlorid beschleunigte es auch die Bildung von a-Formen konnte aber bei vermehrter Konzentration die Wirkung des Kobaltsalzes aufheben.

In allen Fällen war bei gleichzeitiger Anwesenheit von Kobaltchlorid und Kaliumchlorid der Boden mit einer kolloiden Schicht von basischem Kobaltcarbonat bedeckt, dessen Niederschlagung aus der Lösung also offenbar die a-Formbildung vereitelt. — Strontiumchlorid unterdrückte für sich und mit Kobaltchlorid zusammen die letztere ebenfalls; es entstanden ballonartige Auswüchse an den Hydratkrystallen, die auf osmotische Wirkungen deuten, offenbar weil sich unmittelbar an den Krystallen ein schwer lösliches, dicht aufliegendes Umsetzungsprodukt bildet. —

Die Umwandlungen der Hydratkrystalle in Nickelchloridlösungen verliefen sehr ähnlich wie mit Kobaltchlorid. In bewegter Flüssigkeit entstanden bei kleinen Gehalten zerbröckelte Pseudomorphosen und moosartige Sedimente, bei höheren scharfkantige grünliche Pseudokrystalle; a- oder b-Formen wurden nicht beobachtet. In ruhenden Flüssigkeiten bildeten sich die ersteren, aber nur langsam und spärlich; Temperaturerhöhung unterdrückte auch hier ihr Auftreten ganz. —

Die in diesen Versuchsreihen erhaltenen a-Formen sind vom ovalen Keim bis zur zerfaserten Kugel sehr stabile Gebilde, die sich in reinem Wasser oder chemisch nicht mit Calciumcarbonat reagierenden Salzlösungen nicht verändern und auch beim Trocknen ihre Form beibehalten, also massive Körperchen darstellen.

Mit 2-proz. Kobaltchloridlösung kalt oder warm behandelt, färben sie sich an, jedoch in den verschiedenen Teilen verschieden stark: die Mitte bleibt ungefärbt, die zerfaserten Enden werden rot.

Dieses Verhalten hat Interesse im Hinblick auf die bekannte Reaktion von *Meigen*, die zur Unterscheidung von Calcit und Aragonit dient, da der erstere beim Behandeln mit Kobaltchlorid durch basisches Kobaltcarbonat blau, der letztere violett wird. Die Reaktion ist aber offenbar nur für krystalline und dichte Ausbildungsweisen beider Modifikationen brauchbar, und muss daher mit Vorsicht gehandhabt werden. Dies wurde von *Meigen* selbst genügend hervorgehoben, von anderen Beobachtern aber nicht immer beachtet. Nach den Untersuchungen von *Meigen* beruht die Reaktion auf der verschiedenen Löslichkeit der Calciumcarbonatformen. Da die Löslichkeit auch vom Dispersitäts- und Reinheitsgrad abhängt, bietet die verschiedene Färbung kein eindeutiges Kriterium für die Modifikation.

Im vorliegenden Falle lehrt das Verhalten gegen Co^{++} -Lösung, dass Teile des gleichen Körpers verschieden reaktionsfähig sind, was sich übrigens auch beim Behandeln mit Farbstofflösungen (Alizarin und Kongo) zeigt. Die Annahme verschiedener Modifikationen am gleichen Körper würde recht unwahrscheinlich sein; vielmehr stempelt die ungleichartige Reaktionsfähigkeit verschiedener Teile desselben Individuums dieses zu einem „Organismus“ in dem Sinne, wie es in der ersten Mitteilung dargelegt wurde.

Eine solche Auffassung wird bekräftigt durch die Tatsache, dass in den Bau der a-Formen immer etwas von dem Fremdstoff eingeht, der ihre Entstehung veranlasst.

Qualitativ wurde Co^{++} in gut ausgewaschenen a-Formen mikrochemisch als blaues Kobalt-mercurirhodanid nachgewiesen; quantitativ wurde in zwei Präpa-

raten, die in 0,003-n. Co⁺⁺-Lösung erhalten waren, Co:Ca = 1:41 und 1:94 gefunden. Der Unterschied beider Werte rührt zum Teil davon her, dass es nicht gelang, die Präparate in den erforderlichen Mengen frei von Relikten der Ausgangskristalle zu isolieren. — Beim Behandeln mit Schwefelammonium liess sich an einer Braunfärbung beobachten, dass der Kobaltgehalt in den Teilen zwischen den Mittelstücken und den Faserbüscheln angereichert ist. Kugelige Formen, die zunächst in Kaliumcyanidlösung gebracht worden waren, hinterliessen beim Behandeln mit Essigsäure einen Ring oder eine Kugel aus sehr dünner kolloider Substanz (Kobaltcyanid).

e) Zersetzung von Gay-Lussit-Krystallen.

Obwohl die topochemische Bildung von Calciumcarbonat bei der Zersetzung von Hydratkrystallen unmittelbar nur zu Pseudomorphosen oder unregelmässigen dispersen Zerfallsprodukten führt, somatoide Formen aber aus ihnen lediglich auf dem Umwege über den gelösten Zustand entstehen, wurde doch noch ein anderer umwandlungsfähiger Calciumcarbonat-haltiger krystalliner Stoff untersucht, nämlich der Gay-Lussit, dessen Morphologie auch von anderer Seite im Hinblick auf die Struktur organischer Kalkgebilde Beachtung geschenkt worden ist¹⁾.

Der Gay-Lussit ($\text{CaCO}_3 \cdot \text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) lässt sich nach *Fritzsche*²⁾ durch Vermischen von 10 Vol. Natriumcarbonatlösung (1,185- bis 1,2-n.) und 1 Vol. Calciumchloridlösung (1,13- bis 1,15-n.) leicht darstellen. Es entsteht zuerst eine gelatinöse Masse, die sich nach einer halben Stunde in gut ausgebildete, monoklin-prismatische Krystalle umwandelt. Die Beständigkeit des Doppelsalzes hängt von der Temperatur und der Alkalität der Lösung ab³⁾.

Die Krystalle sind unter der Mutterlauge haltbar, werden in reinem Wasser aber rasch trübe und lösen sich vom Rand her auf, während sich in ihrer Nähe Sphärolithe abscheiden, die sich in wenigen Stunden in krystalline Körner und Rhomboeder umwandeln. In Metallsalzlösungen verzögert sich die Umwandlung; es entstehen Pseudomorphosen, die in 0,05-n. Lösungen haltbarer sind als in 0,01-n. Der Abbau erfolgt in der Art, dass die Krystalle vom Rande her sich auflösen und eine leicht bewegliche Hülle hinterlassen; dem Zerfall geht eine Ausscheidung aus der Lösung parallel, deren somatoide Produkte sehr charakteristisch mit dem Fremdsalze variieren.

Von ihnen führen wir hier nur die faserigen Produkte an, die in Magnesiumsalzlösungen erhalten und dem a-Formenkreis eingeordnet werden können, und zwar weil sie möglicherweise identisch sind mit dem von *Cornu* aus Calciumcarbonat-haltiger Sodalösung gewonnenen „Aragonit“. Wir glauben auch in ihnen nichts anderes als somatoide Calcitformen sehen zu dürfen. Ihre kristallographische Untersuchung war — wie bei *Cornu* und *Leitmeier* — wegen der Kleinheit der Individuen nicht möglich, die Färbung bei der *Meigen*'schen Reaktion aber nach den erwähnten Erfahrungen nicht als eindeutiges Kennzeichen für die Modifikation zu benutzen.

Neben den zerfaserten Formen wurden in 0,05-n. Mg⁺⁺-Lösung auch noch gequollene kugelige Produkte beobachtet, die auf die Bildung kolloider Membrane und daraus folgende osmotische Vorgänge

¹⁾ *Biedermann*, l. c. S. 180ff. ²⁾ *J. pr.* **93**, 339 (1864).

³⁾ Über die Existenzbedingungen vgl. *Wegscheider* und *Walter*, *M.* **28**, 633 (1907).

schliessen lassen, so dass in der alkalischen Flüssigkeit, die beim Auflösen von Gay-Lussit entsteht, durch Magnesiumsalzzusatz ähnliche chemisch-physikalische Verhältnisse geschaffen zu werden scheinen, wie sie in neutraler Lösung bei Co^{++} -Gegenwart von vornherein vorliegen. Der Natriumcarbonatgehalt des Krystalls veranlasst, dass auch dort, wo in neutraler Lösung keine kolloiden Produkte auftreten (wie bei reinen Magnesiumsalzen), solche nunmehr zur Geltung kommen. Ihre Wirkung auf die Gestaltung der somatoiden Körper erweist sich auch hier als deutlich differenziert nach der Natur des Fremdstoffes.

f) Über den Bildungsmechanismus der a-Formen.

An Hand des Beobachtungsmaterials über die Bedingungen für das Auftreten von a-Formen lassen sich Vorstellungen über den Mechanismus ihrer Bildung entwickeln, durch welche zugleich der Zusammenhang mit den sonstigen Wirkungen der Lösungsgenossen und der Unterschied gegenüber diesen veranschaulicht werden.

Dabei sind drei Tatsachen zu berücksichtigen:

1. In den a-Formen liegt ein häufig wiederkehrender Typus isolierter, regelmässig gegliederter Individuen vor, die sich von einem keimartigen Ausgangskörper aus in zwangsläufiger Formenfolge gewissermassen wie ein Organismus entwickeln, so dass auf allen Stufen somatoide Gebilde von bestimmter Struktur und Umgrenzung entstehen. Hierdurch unterscheiden sie sich z. B. von den etwa durch Farbstoffe hervorgerufenen krystallinen Störungsformen, bei denen man zwar auch typische Entwicklungsreihen, aber doch viel Spielraum für die Gestalt des Einzelkörpers trifft.

2. Ihre Bildung wird erfahrungsgemäss besonders dann beobachtet, wenn kolloide Lösungsbestandteile von vornherein vorhanden sind oder gleichzeitig auftreten, so dass es naheliegt, in solchen die Ursache ihrer Entstehung zu sehen und ihre Mitwirkung auch dann anzunehmen, wenn sie nicht unmittelbar zur Erscheinung kommen.

3. Sie lassen sich durch dieselben Fremdstoffzusätze, die in kleineren Mengen das Auftreten neuer Flächen am Grundrhomboeder, Störungen der regelmässigen Krystallentwicklung und instabile Gitteranordnungen veranlassen, bei Anwendung höherer Konzentration hervorrufen.

Fasst man unter diesen Gesichtspunkten die Wirkung der Metallsalze, und hierunter wieder die der Kobalt- und Nickelsalze ins Auge, so ist bei so verdünnten Lösungen an hydrolytische Spaltungsprodukte von kolloider Beschaffenheit als an das eigentlich Wirksame zu denken.

Die ultramikroskopische Untersuchung der Salzlösungen für sich oder in Mischung mit Calciumbicarbonat hat jedoch keine Inhomogenität nachweisen lassen. Dagegen ist die Möglichkeit, dass kolloide Substanzen gleichzeitig mit der Bildung von Calciumcarbonat entstehen, durch das Auftreten gelartiger Häute an der freien Flüssigkeits-

fläche bei ruhiger Abdunstung dargetan. Offenbar kommen sie hier dadurch zustande, dass im Augenblick des Neutralwerdens bzw. der Übersättigung oder beginnenden Ausscheidung von Calciumcarbonat Umsetzungen mit dem Fremdsalz stattfinden.

Dass der „Entstehungszustand“ von Calciumcarbonat dafür notwendig ist, zeigt sich darin, dass Calcit- oder Aragonitkryställchen beim Einstreuen in die verdünnten Lösungen keinen ultramikroskopischen Effekt in der umgebenden Flüssigkeit hervorrufen und nur in höher konzentrierten Lösungen bei genügend langem Stehen Anfärbungen der Krystalle durch festaufliegende Umsetzungsprodukte beobachtet werden. Die löslicheren Hydratkrystalle dagegen, mit denen die somatoiden Formen besonders gut erhältlich waren (s. o.), geben ausgesprochene ultramikroskopische Erscheinungen in ihrer Nachbarschaft.

Die Versuche wurden in der Weise ausgeführt, dass die Flüssigkeitsschichten in der Nähe der Kryställchen mit dem Lichtkegel des Spaltultramikroskops abgeleuchtet wurden. Die Krystalle wurden hierzu auf ein Glastischchen gestreut, das in einem optischen Trog mit einem Mikrometertrieb gehoben und gesenkt werden konnte. Die Anordnung lieferte durchaus einwandfreie Resultate.

Im Anfangsstadium der Bildung von a-Formen treten neben diesen immer auch Krystallindividuen, und zwar meist Zwillinge oder beeinflusste Krystalle auf. *Die Ausscheidung beginnt also anscheinend ganz normal mit der Krystallkeimbildung aus übersättigter Lösung und unterliegt erst weiterhin der Beeinflussung durch Fremdstoff.* Der Verlauf ist daher ziemlich sicher so, dass anfänglich — wie in verdünnter Lösung — nur eine Habitusbeeinflussung stattfindet, demnächst dicht aufliegende dünne Deckschichten durch Umsetzung mit den Krystallflächen entstehen, die Zwillingsbildung und Aggregationen veranlassen, schliesslich eine ausgedehntere, wenn auch immer noch schmale Zone von kolloider Substanz um den wachsenden Krystall nach der Lösung hin ausgebildet wird, so dass dieser sich wie in einer Hülle entwickelt. Hierdurch wird die Diffusionskonstante, die beim Wachstum eine Rolle spielt, geändert und eine allgemeine Verzögerung der Ausscheidung herbeigeführt.

Diese Bildungsbedingung der a-Form liefert allein noch keine Erklärung für die Entwicklung der Körperchen in bevorzugten Richtungen, wie sie schon in den langgestreckten „a-Keimen“ angedeutet ist, sowie die nachfolgende Gliederung, d. h. die Ausstrahlung des Wachstums und die Aufteilung und Zerspaltung in der Gestalt der somatoiden Gebilde. Verständlich wird dies jedoch, sobald der wachsende Krystallkeim von Haus aus eine merklich bevorzugte Wachstumsrichtung hat.

Wächst ein Krystall als Stäbchen, so herrscht an seinen schmalen, schnell wachsenden Flächen eine höhere Konzentration für den anzugliedernden Stoff als an den anderen, und auch Fremdmaterial wird dort in vermehrtem Masse adsorbiert werden, sodass die Hüllschicht durch Auswirkung der gleichen Kräfte, die die krystalleigene Substanz anzieht, dicker wird. — Vielleicht führt auch schon ein mehr mechanischer Vorgang zu dem gleichen Ergebnis: ein Krystall-

stäbchen bohrt sich mit seiner schmalen, schnell wachsenden Fläche in die noch unverdünnte Lösung ein und schiebt hier zugleich die kolloide Fremdstoffschicht, deren Entstehung sein Auftreten verursacht oder begleitet, vor sich her, so dass sie sich vor jener Fläche verdichtet¹⁾.

Durch die im richtungsweise verschiedenen Keimwachstum begründete ungleiche Ausbildung der Umhüllungsschicht wird nach einer gewissen Zeit die Zudiffusion und Anlagerung der krystallisierbaren Substanz an den schmalen Flächen merklich verzögert, während an den breiten langsam wachsenden für die zum geordneten Aufbau nötige geringere Zahl von Molekeln der Zustrom weniger behindert ist. An den Schmalseiten wird infolgedessen von den einzelnen Gitterpunkten ein breiterer Bezirk zur Angliederung neuer Molekeln in Anspruch genommen, und es erfolgt unter Umständen nicht ein geregeltes Fortwachsen, sondern neue Keime setzen sich an, wodurch die Gliederung in gebogen ausstrahlende Fasern zustande kommt. Da gleichwertige Flächen symmetrisch liegen, wird auch die Ausgestaltung an den Enden im Anfang in gleicher Art erfolgen, wodurch der ganze Körper seine typische Symmetrie erhält.

Die vorausgesetzte Tendenz des Krystallkeims, sich in bevorzugter Richtung zu entwickeln, kann da, wo sie nicht von vornherein der Substanz eigen ist, unter Umständen durch Lösungsgenossen hervorgerufen werden. Dies trifft nach den Beobachtungen über die Habitusbeeinflussung des Calcits, die zu steileren Rhomboedern und langgestreckten Kombinationsformen führt, für den vorliegenden Fall zu, und zwar sind es dieselben Lösungsgenossen, die in höherer Konzentration Störungsformen durch Umhüllungsschichten liefern, die in kleinerer jene Wirkung haben. *Der schwächste Störungsfaktor bereitet also die stärkere Störung vor, so dass ein innerer Zusammenhang zwischen der Entstehung somatoider Formen und dem Krystallwachstum hergestellt erscheint.* —

Auch hiermit ist aber die volle Deutung der a-Formen noch nicht gegeben, da noch die typische Gestalt der hanfkornähnlichen Keime, die auch in den ovalen Mittelstücken der entwickelteren Stadien noch bemerkbar ist, der Erklärung bedarf. Sie wird verständlich, wenn man die festgestellten Bildungsbedingungen in Verbindung mit der Auffassung vom Mechanismus des Krystallwachstums betrachtet, die *Volmer* und *Gross* entwickelt haben. Nach ihr treten die Molekeln nicht unmittelbar aus der Lösung und senkrecht zur wachsenden Fläche in das Gitter ein, sondern sie gehen zunächst in eine Adsorptionsschicht

¹⁾ Dass sich ein Vorgang dieser Art abspielt, wird daran ersichtlich, dass in Farbstofflösungen eindimensional wachsende Krystalle gerade an den Spitzen intensiv gefärbt erscheinen, die stärkst adsorbierenden Flächen sich also scheinbar am schnellsten verschieben, während man das Gegenteil erwarten sollte, was schon *Marc* aufgefallen war.

über, in der sie noch kinetische Beweglichkeit haben und die erst ihre Eingliederung vermittelt. Man wird dann annehmen dürfen, dass sich, wenn gleichzeitig kolloider Fremdstoff auftritt, an den Krystallflächen ähnliche Verhältnisse ausbilden, wie sie an freier Flüssigkeitsfläche zu beobachten sind: Die krystallisierenden Molekeln sind inmitten einer kolloiden Membran am Krystall adsorbiert und stehen bei ihrer Angliederung unter der mechanischen Zwangswirkung, die von der Grenzflächenspannung der kolloiden Haut ausgeht und auf eine Abrundung des Gebildes hinwirkt. So ergibt sich die elliptische Gestalt als Folge von Umständen, die sich denen bei den flüssigen Krystallen nähern oder — hier vielleicht näherliegend — bei dem Gestaltungsprozess, der die breiartigen Zerfallsprodukte von Hydratkrystallen zu abgerundeten Haufwerken unterteilt und auch zu den *Rose-Vater*'schen „Scheiben“ führt. Der Unterschied gegenüber den letzteren liegt darin, dass man es bei ihnen im Anfangsstadium mit gelatinösen Massen zu tun hat, bei deren Formung die Oberflächenspannung überwiegt: es entstehen tropfenartige Gebilde, aus denen durch weitere Stoffanlagerung in der Äquatorialebene die blütenähnlichen Formen hervorgehen. Bei den a-Formen dagegen ist bereits ein krystalliner Kern vorhanden, der dem ganzen Organismus den stärkeren inneren Halt und die bestimmte Entwicklungsrichtung gibt.

Hiermit sind die a-Formen als Resultat des Zusammenwirkens von Gitterkräften — als eines Faktors, der von der Krystallsubstanz ausgeht, von Diffusionsverzögerungen — als eines solchen, der in der Lösung liegt, sowie von mechanischen Einflüssen an den Grenzflächen beschrieben, und zwar in solcher Art, dass ihre Gestalt nicht nur so im allgemeinen mit jenen Faktoren in Zusammenhang gebracht wird, sondern synthetisch daraus hergeleitet ist.

Die Unterdrückung ihres Auftretens durch Temperaturerhöhung oder Elektrolytzusatz ist dann auf die Vergrößerung oder Zerstörung der kolloiden Membran zurückführbar: auch andere beobachtete Einzelheiten, die nicht diskutiert werden sollen, ergeben sich als Notwendigkeit aus der allgemeinen Beschreibung.

g) „a-Formen“ bei anderen Stoffen.

Da die für die a-Formbildung als bestimmend betrachteten Faktoren allgemeiner Natur sind, kann man analoge Bildungen auch bei anderen Stoffen erwarten.

Von den mit Calcit isomorphen Carbonaten des Zinks und Mangans gelang es nicht, aus Bicarbonatlösungen krystallisierte Produkte zu erhalten, so dass auch Störungen der Krystallisation durch Umstände, die bei Calciumcarbonat zu somatoiden Formen führen, nicht verfolgbar waren. Dies wäre von Interesse gewesen, weil die letzteren wiederholt für Aragonit gehalten wurden. Dagegen schieden sich die mit Aragonit isomorphen Carbonate von Strontium und Barium krystallisiert ab.

Bariumcarbonat trat bei mittleren Temperaturen in zierlichen, oft sternförmig gruppierten Nadeln auf. Bei Co^{++} -Zusatz bildeten sich (zwischen 15° und 30°) Bläschen, die zunächst den Eindruck flächenreicher Kryställchen machten, aber an der Luft unter Hinterlassung eines rissigen Häutchens zerfielen. Bei 9° dagegen entstanden typische α -Formen, die sich von den entsprechenden Calciumcarbonatgebilden nur durch ihren etwas gedrungeneren Bau und ihre kürzeren zerfaserten Enden unterschieden.

Von Bleicarbonat, das kristallographisch in diese Reihe gehört, werden charakteristische Somatoide erhalten, wenn man in verdünnte Acetatlösungen Kohlendioxyd einleitet. Aus der kolloid getrübbten Flüssigkeit scheiden sich in grosser Zahl und gleichartiger Ausbildung winzige, spindelförmige Körperchen ab, die in der Mitte einen runden, mitunter strukturierten Kern haben, während bei steigendem Zusatz von Essigsäure, der die Trübung mehr und mehr unterdrückt, stäbchenförmige bis spiessige Krystalle gebildet werden.

Beide Beobachtungen lehren, dass die gleichen allgemeinen Bildungsbedingungen somatoide Formen desselben Typus zustande kommen lassen, dass die Gebilde aber eine individuelle Prägung je nach den beteiligten Stoffarten annehmen. Unverkennbar trat dies auch bei Abscheidungen von Calciumsulfit und Calciumsulfat zutage, die nach den für Calciumcarbonat benutzten Methoden hervorgerufen wurden.

Es wurden, um übersichtliche Systeme zu haben, Lösungen von Calciumbisulfit durch luftfreien Wasserstoff zersetzt, wobei sich Calciumsulfit langsam in feinen Nadeln ausschied. Zusätze von Kobaltsalz liessen an ihre Stelle neben Büschel- und Stachelkugeln zerfaserte Formen mit glattem Mittelstück treten.

Bei der Neutralisation mit gasförmigem Ammoniak traten in der Co^{++} -haltigen Lösung zahlreiche höchst seltsame somatoide Formen auf, die an trichitische Bildungen erinnerten, wie sie von *Zirkel* u. a. beschrieben worden sind. Wegen der durch die zahlreichen Reaktionsmöglichkeiten höchst unübersichtlichen chemischen Verhältnisse soll auf sie nicht näher eingegangen werden.

Wird aus den Bisulfitlösungen Schwefeldioxyd durch einen Luftstrom ausgetrieben, so scheidet sich grösstenteils Gips in prismatischen und tafligen Krystallen oder Schwalbenschwanzwillingen ab. Zusätze von Co^{++} , Ni^{++} , Zn^{++} , Mg^{++} , Mn^{++} vermochten die Krystallisation nicht zu beeinflussen, — offenbar weil gleichzeitig gebildete freie Schwefelsäure die Entstehung von kolloiden Produkten unterdrückte.

Dagegen wurde aus Auflösungen von frischgefälltem Gips in 0,1-n. Salzsäure (Gehalt 0,42% CaSO_4) nach der Ammoniakneutralisationsmethode, die für zusatzfreie Lösungen Gips in gleichmässigen kurzen Prismen lieferte, bei Anwesenheit von Metallsalzen zahlreiche Individuen erhalten, die in ihren verschiedenen Entwicklungsstufen dem Formenkreis der α -Körper zugeordnet werden mussten. Dasselbe war der Fall in Gummi- und gewissen Farbstofflösungen (z. B. *Ponceau*) bei gewöhnlicher Temperatur, während bei höherer Temperatur immer nur makroskopische Gipsnadelchen auftraten.

Alle diese Beobachtungen entsprechen durchaus den dargelegten Annahmen über die Bedingungen und den Mechanismus der α -Formbildung. Sie beweisen ferner, dass α -Formen bei Stoffen von verschiedenem chemischem und kristallographischem Charakter angetroffen werden, dass aber die Stoffnatur in gewissem Umfange in die Form als individualisierender Faktor eingeht.

Während der Formenkreis bei einzelnen Stoffen, wie Calciumcarbonat und Calciumsulfid, sehr reichhaltig auftritt, fanden wir ihn bei anderen wie Bariumcarbonat und Calciumsulfat nur angedeutet. Zahlreiche gelegentliche Beschreibungen und Abbildungen von somatoiden Formen anderer Stoffe, auf die hier nur hingewiesen werden kann (z. B. Bariumoxalat, Bariumsilicofluorid, Bleichromat, die von *Hatschek*¹⁾ in Gelatinegallerten erzeugt wurden, sowie zahlreiche organische Verbindungen²⁾, liefern weiteres Beweismaterial hierfür.

Beachtet man ferner, was sich aus diesem gleichzeitig ergibt, dass die Bildung der a-Formen auch von der *Natur des Zusatzes weitgehend unabhängig ist, so erscheint sie als eine Zustandsform, für die gewisse physikalisch-chemische Voraussetzungen, nicht aber die Stoffart und die chemische Natur des Lösungsgenossen bestimmend sind*, wenn beide auch einen Einschlag bei ihrer speziellen Gestaltung geben. Als Faktoren, von denen ein solcher Einfluss ausgeht, sind krystallographische Eigenschaften und Löslichkeit der krystallisierenden Substanz, Dispersitätsart und -grad sowie Verteilung der kolloiden Hüllzonen mit ihrer Wirkung auf die Diffusion in Betracht zu ziehen.

3. „b-Formen“.

Bei Beschreibung der Versuche, die zu den im vorigen Abschnitt behandelten a-Formen führen, wurde mehrfach ein Typus somatoider Gebilde erwähnt, der sehr bald nach Beginn der Untersuchung als andersartig von jenen abgesondert werden musste, obwohl er unter sehr ähnlichen Bedingungen entsteht, und der daher als „b-Form“ bezeichnet wurde.

Die Unterschiede liegen nicht nur in der sichtbaren äusseren Gestalt, sondern auch in der konstitutionellen Beschaffenheit und dem Verhalten einzelner Individuen zueinander, sowie in der Art ihrer Entwicklung und dem Mechanismus der Entstehung. Der letztere ist anscheinend komplizierter, aber vielleicht weniger, weil neue Störungsursachen in den Abscheidungsprozess eingreifen, als weil die einzelnen Faktoren in anderer Abstimmung zur Geltung kommen.

Bei den a-Formen waltet das Krystallisationsvermögen, das von den Calcitkeimen ausgeht, noch deutlich vor; es wird durch die veränderte Diffusion in den kolloiden Hüllzonen und die mechanischen Wirkungen von Grenzschichten beeinflusst, aber es bestimmt zuletzt doch die Entwicklungsform der Körper. Bei der Bildung der b-Formen scheinen von Anfang an Formungsvorgänge an der kolloiden Substanz sich stärker geltend zu machen und ausserdem der Zusammenschluss ursprünglich getrennter Strukturbestandteile den schliesslich erhaltenen Individuen die Gestalt aufzuprägen. Doch pflegt diese wiederum so regelmässig und

¹⁾ *Hatschek*, Koll. Z. **8**, 193 (1910) — Hier auch zahlreiche Abbildungen.

²⁾ *Lehmann*, Molekularphysik, I 380.

gleichartig zu sein, dass auch hier an eine wesentliche Mitwirkung der krystallbildenden Kräfte gedacht werden muss.

Zustandekommen und Zusammenhang der einzelnen Formen innerhalb des ganzen Typus lässt sich noch nicht so weit übersehen, wie bei der a-Form. Wir beschränken uns daher auf eine kurze Kennzeichnung massgebender und gemeinsamer Momente und die Beschreibung einiger charakteristischer Gebilde, wobei es uns vorläufig hauptsächlich auf die Abgrenzung der beiden somatoiden Typen ankommt.

Auftreten und Werdegang von b-Formen konnten wir am besten bei der Calciumcarbonatabscheidung in Gegenwart von Nickelsalzen beobachten, und hier wiederum am deutlichsten bei freiwilliger Verdunstung von Bicarbonatlösungen, wenn das Verhältnis Ni:Ca = 1:16 war; doch wurden sie nach anderen Abscheidungsverfahren und mit anderen Zusätzen ebenfalls erhalten. Auch unter den somatoiden Calciumcarbonatformen auf der Tafel von *Fogelsang*¹⁾ ist eine grosse Zahl dem b-Kreis zuzuordnen. Die Wirkung von Nickelsalz ist daher jedenfalls keine spezifische, sondern beruht auf der besonders geeigneten Beschaffenheit eines mit ihm entstehenden Umsetzungsproduktes. Die Abscheidung verläuft, wenn die Bedingungen für die b-Formbildung gegeben sind, in folgender Weise.

Bei gewöhnlicher Temperatur bildet sich nach einigen Tagen eine klare, schmiegsame, meist lebhaft polarisationsfarbene zeigende Haut aus, unter der sich später die b-Formen finden. In diesem Stadium pflegt gelinde Bewegung des Gefässes die Abscheidung zu beschleunigen. Es treten dann gleichzeitig in grosser Anzahl winzige, langgestreckte Körperchen auf, deren Umrisse gegen die Umgebung deutlich abgegrenzt sind, aber elastisch zu sein scheinen. Allmählich dehnen sie sich in die Breite und Länge aus und nehmen zugespitzte elliptische Form an, wobei die Verdickung etwas gegen eines der Enden verschoben ist. Im durchfallenden Lichte erscheinen sie bräunlich gelb, im auffallenden bläulich nach der Art gelartiger Substanzen. —

Eigenartig ist das Verhalten dieser „b-Keime“ nach der Abscheidung. Wo zwei der anfangs leicht beweglichen Körper mit den Spitzen zusammentreffen, kann man beobachten, wie sie aneinander haften bleiben und sich in eine Achse einstellen. Infolgedessen werden sie von vornherein vielfach paarweise in diametraler Stellung angetroffen; auch drei und mehr bilden bisweilen eine Gleichgewichtsfigur mit gleichen Winkeln. (Taf. IV, Fig. 8.) Die Einzelkörper wachsen unter Beibehaltung ihrer elliptischen Gestalt (bis 30/10 μ) und vereinigen sich dann vielfach, indem sie an einer Spitze zusammengefasst zu werden und mit ihren gelatinösen Langseiten aneinander zu kleben scheinen, — ganz wie die Spelze in den Ährchen gewisser Gräser — zu grösseren Aggregationsformen, die ihrerseits wieder besonders leicht mit den Ausgangsspitzen zusammentreten und sehr symmetrische Rosetten bilden. — Bei ungestörter Entwicklung können solche Rosetten verhältnismässig gross werden (0,1—1 mm.). Sie hängen dann — makroskopisch als Kügelchen erscheinend — wie ein aufgespannter Regenschirm mit der Öffnung nach unten an einem punktförmigen krystallinen Körper unter der Oberflächenhaut.

Wo nur zwei der Anfangskörper oder der ährchenähnlichen Aggregate zusammentreten, entstehen Gebilde, die unverkennbar zu den öfters als „Biskuit“, „Trommelschlägel“, „Löffel“formen usw. beschrieben in Beziehung stehen.

¹⁾ Vgl. Helv. 8, 465 (1925).

Für die Beurteilung der Beschaffenheit der Körper sind Auflösungsversuche, die an einzelnen und zusammengesetzten Formen durchgeführt wurden, lehrreich.

Die recht beständigen Gebilde wurden gewaschen und mit kohlendioxid-gesättigtem Wasser unter dem Mikroskop behandelt. Dabei löste sich Calciumcarbonat langsam auf und hinterliess kaum wahrnehmbare Häutchen einer kolloiden Substanz in der äusseren Gestalt der b-Formen. Die Mäntel blieben manchmal noch an den Spitzen verbunden und pendelten gegeneinander, bis sie etwa durch Berührung zusammenklebten; meist lösten sich aber die Stellen, an denen mehrere Einzelkörper vereinigt waren, besonders rasch und ohne eine Spur zu hinterlassen, so dass die Teile freigegeben wurden. Wurden die zurückgebliebenen kolloiden Körper aufs neue in Bicarbonatlösung gebracht, so schied sich Calciumcarbonat nur in Rhomboederchen auf der Mantelsubstanz ab.

Die Erscheinungen bei der Entstehung und Nachbehandlung lassen erkennen, dass es sich bei der b-Formbildung zunächst auch um einen Krystallisationsprozess handelt, der in normaler Weise mit der Abscheidung von Keimen aus übersättigter Lösung beginnt. Er wird aber von Anfang an durch gleichzeitig auftretende kolloide Substanzen, die ihrerseits aus ihrer Natur folgenden osmotischen und kapillaren Formungsprozessen unterliegen, in eine bestimmte räumliche Verteilung gedrängt, in der sich immerhin an einzelnen Stellen — vermutlich den ursprünglichen Keimen, die auch hernach noch am vollständigsten reiner Krystall zu sein scheinen und daher bei der Auflösung zuerst entfernt werden, — die Gitterkräfte noch so weit betätigen können, dass die ersten somatoiden Teilgebilde zu den grösseren Aggregationsformen in Verbindung gesetzt werden.

Man kommt so zu einem Verständnis der Grundzüge der b-Formbildung, wenn auch zur vollen Klarstellung ihres Mechanismus die sehr interessanten Erscheinungen noch weiter untersucht werden müssten. Ihr Interesse haben sie dadurch, dass, ebenso wie die a-Form, die b-Form einen weit verbreiteten Typus darstellt, unter dem krystallisierbare Materie in natürlichen Produkten, speziell auch den organismischen Kalkgebilden auftritt. Es erscheint daher im Hinblick auf die Frage der Stoffformung durch eine spezifische Zelltätigkeit wichtig, dass sich die Bildung dieser somatoiden Formen an die Grundphänomene der stofflichen Aggregation, wenigstens so weit, als es hier geschehen, anschliessen lässt.

Wir gedenken auf Beziehungen der festgestellten Tatsachen zu bestimmten organismischen Bildungen zurückzukommen. Ebenso sollen noch einige Fragen, die spezielle, vielfach als selbständige Modifikationen betrachtete Formen von Calciumcarbonat betreffen, erörtert werden, da auch auf sie von unseren Beobachtungen aus einiges Licht fällt.

Bern, Anorg. Laboratorium der Universität.

Besteht ein Zusammenhang zwischen Löslichkeit und Festigkeit der Krystallwasser-Bindung?

Nachgeprüft an Salzen aromatischer Sulfonsäuren

von Fritz Ephraim und Ernst Seger.

(15. VIII. 25.)

Die folgenden Untersuchungen wurden angestellt, um festzustellen, ob ein Zusammenhang zwischen der Löslichkeit von Salzen und der Bindungsfestigkeit des Krystallwassers in ihnen besteht. Ein solcher Zusammenhang schien möglich, wenn die Löslichkeit als Folge der Umhüllbarkeit der Salzmolekeln mit Wassermolekeln angesehen wurde¹⁾. Bei besonders fest gebundenen Krystallwassermolekeln sollte der Bipolcharakter des Wassers besonders deutlich auftreten, die Bindung von „Wasserschwänzen“ also begünstigt sein, denn bei ihnen war wohl eine besonders starke einseitige Belastung der Wassermolekel durch das zentrale Salz vorzusetzen.

Als Prüfungsmaterial wurden Salze einiger aromatischer Sulfonsäuren verwendet, denn diese zeichnen sich nicht nur durch weitgehenden Isomorphismus, sondern auch, im Zusammenhang damit, durch Gleichartigkeit im Krystallwassergehalt aus. Eine grosse Anzahl der Salze der zweiwertigen Metalle mit diesen Säuren krystallisieren mit sechs Mol. H₂O.

Bei der Benzolsulfonsäure und der Naphthalin-2-sulfonsäure wurde in der Tat festgestellt, dass ein leidlicher Parallelismus zwischen der Haftfestigkeit des Krystallwassers und der Löslichkeit der vergleichbaren Salze herrscht. Jedoch bestätigte sich dieser Parallelismus in umgekehrter Richtung, als erwartet worden war: *nicht die am leichtesten, sondern die am schwersten löslichen Salze hielten das Krystallwasser am festesten*. Umgekehrt verhielten sich die Salze der Naphthalin-1-sulfonsäure: hier waren diejenigen am leichtesten löslich, die bei der 2-Säure am schwersten löslich gewesen waren. Der Parallelismus zwischen der Haftfestigkeit des Krystallwassers und der Löslichkeit war hier noch weniger ausgeprägt.

Der bei den Ammoniakaten beobachtete Einfluss des Atomvolumens des Zentralmetalls auf die Haftfestigkeit der Neutralteile wurde bei den hier untersuchten Hydraten nicht gefunden. Vielleicht liegt gerade hierin der Schlüssel für die Abweichungen der Löslichkeit von dem, was erwartet wurde. Beim Ammoniakat ist die Anziehung des Ammoniaks ganz überwiegend durch das Metall gegeben; beim Hydrat greift jedoch auch der Säurerest an der Wassermolekel mit an,

¹⁾ Vgl. B. 54, 379 (1921); 56, 1530 (1923); Helv. 7, 724 (1924).

denn diese ist ein viel ausgesprochenerer Bipol, als die Ammoniakmolekel. Es können dann aber auch die „Wasserschwänze“ ebensogut am Sauerstoffatom des Krystallwassers ansetzen, das sich am Kation befindet, wie an den Wasserstoffatomen, die am Anion haften. Dadurch werden die ganzen Verhältnisse sehr kompliziert und unübersichtlich. Man kann vielleicht aus dem parallelen oder entgegengesetzten Verlauf zwischen Haftfestigkeit des Wassers und Löslichkeit einen Schluss auf die Stelle ziehen, an welcher das Solvatwasser am Salze haftet, indem man es bei parallelem Verlauf überwiegend dem Kation, bei entgegengesetztem überwiegend dem Anion zuordnet; doch soll vorläufig über eine Andeutung dieser noch unklaren Verhältnisse nicht hinausgegangen werden.

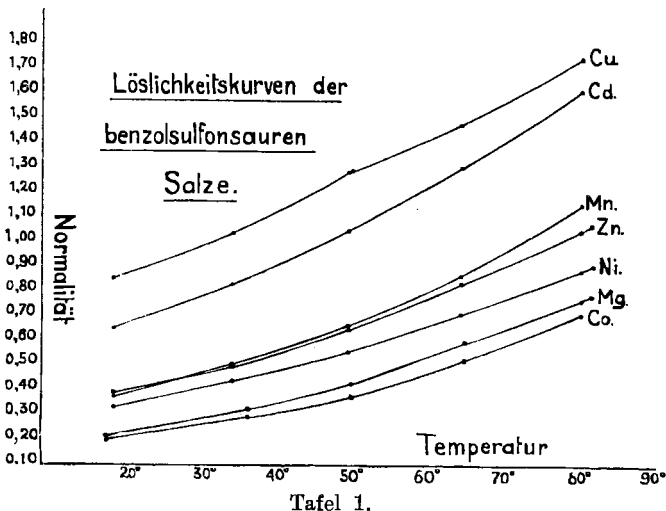
Im einzelnen kann gesagt werden, dass die Löslichkeitskurven der Salze der Naphthalin-2-, wie der Benzolsulfonsäure bis 80° einen vollständig ungeknickten Verlauf nehmen, mit Ausnahme der Kurve des benzolsulfonsauren Kupfers, auf der sich die Bildung eines niederen Hydrates ausprägt. Die Löslichkeitskurven der Salze der gleichen Säure verlaufen als ein Bündel von Strahlen, die sich niemals überschneiden¹⁾. Bei beiden Säuren nimmt die Löslichkeit bei Wechsel des Metalls in der gleichen Weise ab, nämlich in der Reihe:

Cu, Cd, Zn, Mn, Ni, Mg, Co.

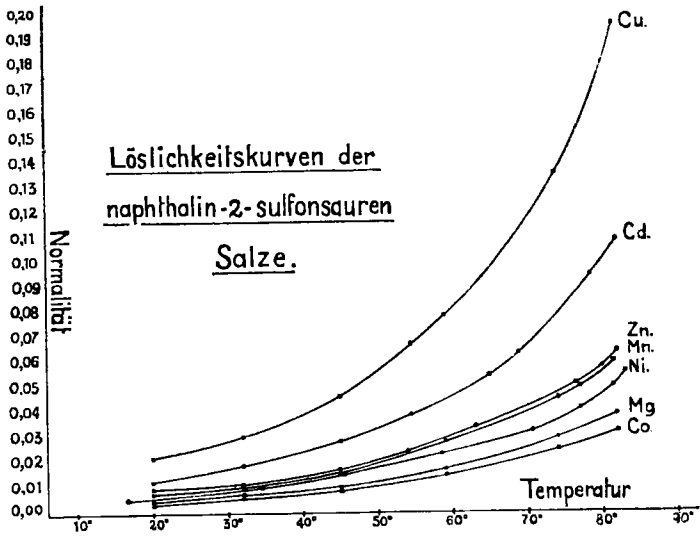
Bei der Naphthalin-1-sulfonsäure lautet dagegen diese Reihenfolge:

Mg, Co, Ni, Cu, Cd, Zn, Mn.

Die Tafeln 1 und 2 geben die Löslichkeiten der genannten Salze der Benzol- und der Naphthalin-2-sulfonsäure zwischen Zimmertemperatur und 82° wieder. Von den Salzen der Naphthalin-1-sulfonsäure wurde die Löslichkeit nur bei 17° bestimmt (vgl. im experimentellen Teil).

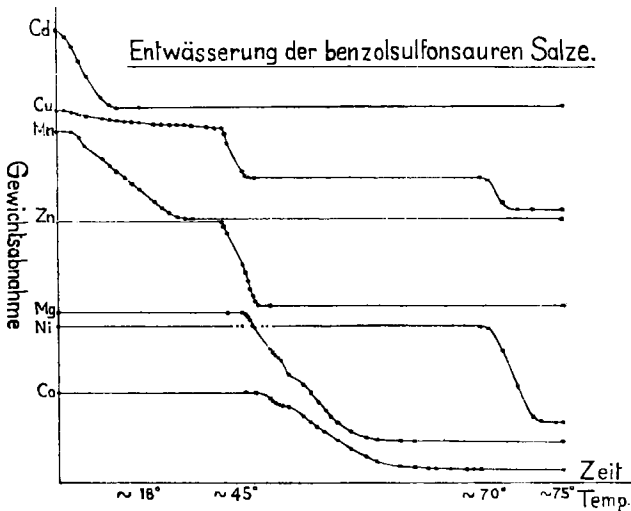


¹⁾ Ausnahme vielleicht Zink- und Mangansalz der Benzolsulfonsäure.

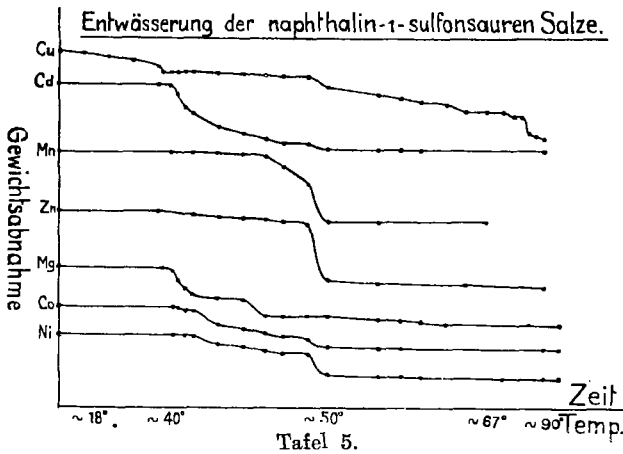
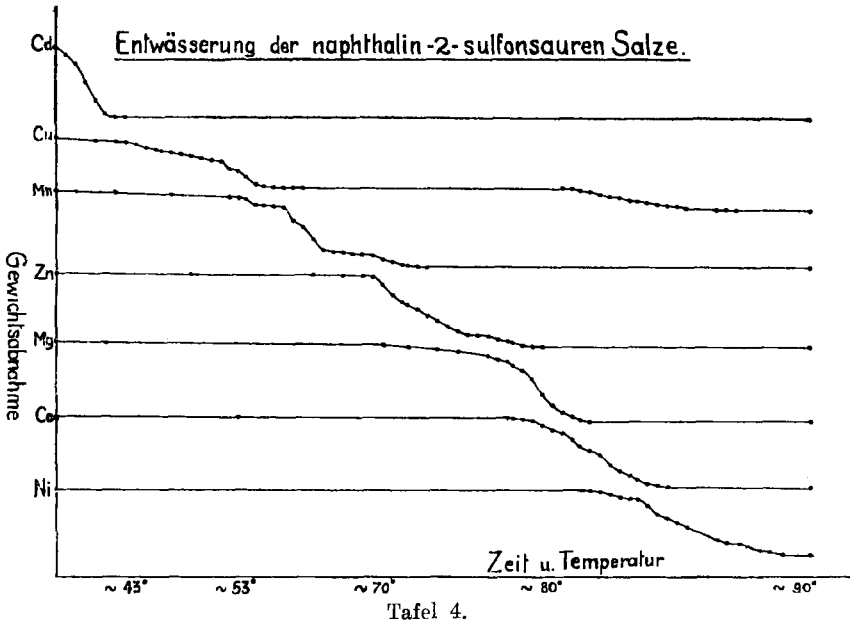


Tafel 2.

Die relative Haftfestigkeit des Krystallwassers wurde dadurch bestimmt, dass die Salze gemeinsam in einem heizbaren Exsikkator, dessen Temperatur konstant gehalten werden konnte, über Phosphor-pentoxyd aufbewahrt und von Zeit zu Zeit gewogen wurden, derart, dass Erhöhung der Temperatur erst dann vorgenommen wurde, wenn alle Substanzen Gewichtskonstanz erreicht oder nahezu erreicht hatten. Die auf Gewichtsabnahme und Zeit bezüglichen Kurven werden durch Tafel 3—5 wiedergegeben; die zugehörigen Temperaturen sind aus den



Tafel 3.



im experimentellen Teil gegebenen Tabellen ersichtlich. Diese Versuche sind insofern mit einiger Unsicherheit behaftet, als der Beginn der Wasserabgabe häufig lange auf sich warten lässt, wie dies z. B. *Ephraim* und *Wagner* für die Hydrate von Doppelsulfaten bereits früher¹⁾ festgestellt hatten. Da sich aber die Versuche, wie aus den Tabellen ersichtlich, über recht erhebliche Zeiträume erstreckten, so darf wohl erwartet werden, dass diese Überschreitungserscheinungen, wo sie auftraten, stets noch entdeckt wurden.

Reihenfolge und Art der Wasserabspaltung bei den Salzen der Benzol- und der Naphthalin-2-sulfonsäure erwiesen sich als noch weitergehend

¹⁾ B. 50, 1091 (1917).

analog, als die Löslichkeiten. Man kann die Salze nach ihrer Löslichkeit in drei Gruppen teilen: leichtest löslich: Cd, Cu; mittel löslich: Mn, Zn; wenigst löslich: Mg, Co, Ni. Diese Gruppen sind beim Studium der Wasserabspaltung sofort wieder erkennbar, indem die am leichtesten löslichen Salze auch das Wasser am leichtesten abspalten. Innerhalb der einzelnen Gruppen allerdings findet Platztausch statt; die Reihenfolge Mg, Ni, Co verwandelt sich z. B. in Mg, Co, Ni. Aber vielleicht hängt dies auch nur mit Verzögerungserscheinungen zusammen. — Die Zahl der angewandten Prüfungstemperaturen musste leider, um die Untersuchung nicht ungebührlich zu verlängern, eingeschränkt werden. Aber auch für die gleiche Prüfungstemperatur lässt sich die relative Haftfestigkeit des Wassers in zwei verschiedenen Salzen mit Annäherung aus der Geschwindigkeit ersehen, mit der das Wasser entweicht. Diese Verhältnisse sind aus den Kurvenbildern deutlich ersichtlich. — Wegen aller Einzelheiten sei auf den experimentellen Teil verwiesen.

Über die bei diesen Salzen herrschenden Volumverhältnisse haben wir bereits früher¹⁾ berichtet. Das ausführliche Zahlenmaterial kann aus der Dissertation von *Ernst Seger*²⁾ ersehen werden.

Experimenteller Teil.

Benzolsulfonsaure Salze.

Zu den kürzlich gemachten Bemerkungen über diese Salze³⁾ ist noch beizufügen, dass auch ein Cadmiumsalz mit 6 Mol. Wasser erhalten und für die folgenden Versuche benutzt wurde. Die Existenz eines Cadmiumsalzes mit 7 H₂O soll deshalb nicht bestritten werden. Die Salze wurden im Schüttelthermostaten genügend lange digeriert und dann mittels einer vorerhitzten Filtrierpipette je zwei cm³ Flüssigkeit entnommen, in der das Metall bestimmt wurde. Magnesium, Mangan, Kobalt, Cadmium und Zink wurden als Sulfat bestimmt, Kupfer als Cuprosulfid, Nickel mittels Dimethylglyoxim. Zur Bestimmung als Sulfat wurden die Salze zuerst entwässert und dann vom oberen Rande des Tiegels an verglüht, wobei Brennen verhindert wurde. Das entstehende Oxyd wird sodann mit konz. Schwefelsäure in Sulfat verwandelt, wobei etwa sichtbar werdende noch vorhandene Kohleteile leicht oxydiert werden können. Auch Zink kann, wie bisher weniger bekannt⁴⁾, als Sulfat mit grosser Sicherheit bestimmt werden. Dagegen muss man das Cadmiumsalz sofort mit konz. Schwefelsäure abrauchen, da bei Bildung von metallischem Cadmium durch Reduktion sonst Verluste durch Verflüchtigung entstehen. Da wir dies erst später beobachteten, so sind einige der unten angeführten Cadmiumbestimmungen ein wenig zu niedrig ausgefallen. Am besten ist es, das Cadmium, wie *Ephraim* und *Pfister*⁵⁾ dies taten, als Pyrophosphat zu bestimmen.

¹⁾ Helv. **7**, 474 (1924). ²⁾ Bern, 1924, deponiert auf der Stadtbibliothek.

³⁾ *Ephraim* und *Pfister*, Helv. **8**, 229 (1925).

⁴⁾ Vgl. *Euler*, Z. anal. Ch. **25**, 146 (1900).

⁵⁾ loc. cit.

Bei den folgenden Angaben über Löslichkeitsbestimmungen wird aus Gründen de Raumersparnis darauf verzichtet, die Analysendaten der Lösungsproben anzuführen Unter „Normalität“ wird hier der Grammatomgehalt an Metall im Liter verstanden

Löslichkeit der benzolsulfonsauren Salze.

| | Temp. | gr Metall im Liter | gr wasserfreies Salz im Liter | Normalität |
|-------------------------|---------------------------|-----------------------|----------------------------------|------------|
| <i>Kupfersalz . . .</i> | 18° | 54,386 | 323,25 | 0,855 |
| | 34° | 66,047 | 392,55 | 1,039 |
| | 49,5° | 81,938 | 497,01 | 1,289 |
| | 50° | 82,260 | 488,91 | 1,294 |
| | 64,5° | 94,082 | 559,20 | 1,480 |
| | 80,5° | 111,447 | 662,40 | 1,753 |
| <i>Cadmiumsalsz . .</i> | 18° | 73,681 | 279,69 | 0,655 |
| | 34° | 93,552 | 355,11 | 0,832 |
| | 49,5° | 118,381 | 449,36 | 1,053 |
| | 64,5° | 146,91 | 557,64 | 1,307 |
| | 80,5° | 182,30 | 692,00 | 1,622 |
| | <i>Zinksalz</i> | 18° | 25,431 | 147,69 |
| 34° | | 32,902 | 191,07 | 0,503 |
| 49,5° | | 42,540 | 247,05 | 0,651 |
| 64,5° | | 55,134 | 320,18 | 0,843 |
| 80,5° | | 69,024 | 400,85 | 1,056 |
| 82° | | 70,623 | 410,14 | 1,080 |
| <i>Mungansalz . . .</i> | | 18° | 20,828 | 139,98 |
| | 34° | 28,030 | 188,40 | 0,510 |
| | 49,5° | 36,743 | 246,96 | 0,669 |
| | 64,5° | 47,930 | 322,15 | 0,873 |
| | 80,5° | 63,864 | 429,24 | 1,162 |
| | <i>Magnesiumsalsz. .</i> | 17° | 5,384 | 74,96 |
| 36° | | 8,010 | 111,53 | 0,329 |
| 50° | | 10,465 | 145,69 | 0,430 |
| 65° | | 14,667 | 204,20 | 0,603 |
| 80,5° | | 18,704 | 260,45 | 0,769 |
| 82° | | 19,25 | 268,04 | 0,792 |
| <i>Kobaltsalz . . .</i> | | 17° | 11,908 | 75,35 |
| | 36° | 17,516 | 110,86 | 0,297 |
| | 50° | 22,347 | 141,44 | 0,379 |
| | 65° | 31,152 | 197,17 | 0,528 |
| | 80,5° | 42,240 | 267,35 | 0,716 |
| | <i>Nichelsalz</i> | 18° | 19,765 | 125,61 |
| 34° | | 25,991 | 165,18 | 0,443 |
| 49,5° | | 33,00 | 209,72 | 0,562 |
| 64,5° | | 41,987 | 266,85 | 0,715 |
| 80,5° | | 52,388 | 332,95 | 0,893 |
| 82° | | 53,566 | 340,44 | 0,913 |

Haftfestigkeit des Wassers in den benzolsulfonsauren Salzen.

Die folgende Tabelle gibt das Anfangsgewicht der sieben untersuchten Salze an, ferner den Wasserverlust, den sie seit Versuchsbeginn beim Stehen im mit Phosphorpenoxyd beschickten Heizexsikator bei der verzeichneten Temperatur und nach der verzeichneten Zeit zeigten. Wenn die Gewichtsverluste sehr gering waren, so befindet sich statt des Gewichtsdatums ein — in der Tabelle. Dieselbe wird hierdurch auch übersichtlicher, indem die Abbaustellen durch Häufung von Zahlen kenntlich sind. Es wurde im allgemeinen bei einer Temperatur so lange abgewartet, bis das Abbauergebnis für alle Salze kenntlich war. Sämtliche Salze sind bei 75° schon völlig zu entwässern. Nur das Nickelsalz braucht zur völligen Entwässerung höhere Temperaturen. Der Abbau verläuft stets bei einer Temperatur zu Ende, Zwischenstufen sind nicht bemerkbar; nur das Kupfersalz bildet eine Ausnahme; von ihm entweicht ein Teil des Wassers bei niedriger Temperatur, ein anderer aber erst bei 75°. In Übereinstimmung damit ist dieses Salz das einzige, dessen Löslichkeitskurve einen Knick aufweist, der bei etwa 50° liegt. Beim Cadmiumsalz ist der Abbau bei Zimmertemperatur besonders stark, sodass damit zu rechnen ist, dass das angewandte Salz bereits etwas verwittert war. Graphische Darstellung vgl. Tafel 3. Aus dieser ersieht man auch, dass die Geschwindigkeit der Entwässerung recht verschieden ist; z. B. verliert das Cadmiumsalz bei Zimmertemperatur das Wasser viel schneller als das Kupfersalz, was wohl auch auf eine niedrigere Zersetzungstemperatur des erstgenannten hindeutet.

| | | Cd gr | Cu gr | Mn gr | Zn gr | Mg gr | Co gr | Ni gr |
|-----------------|--------------------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| Anfangsgewicht: | | 0,7386 | 0,9183 | 0,7820 | 0,7844 | 1,0695 | 0,7124 | 0,9760 |
| Temp. | Wasserverlust nach | | | | | | | |
| 18° | 22 Stunden | 0,0120 | 0,0016 | — | — | — | — | — |
| „ | 24 „ | 0,0326 | 0,0046 | 0,0019 | — | — | — | — |
| „ | 24 „ | 0,0630 | 0,0068 | 0,0135 | — | — | — | — |
| „ | 24 „ | 0,0927 | 0,0124 | 0,0390 | — | — | — | — |
| „ | 48 „ | 0,1333 | 0,0173 | 0,0558 | — | — | — | — |
| „ | 24 „ | 0,1482 | 0,0193 | 0,0682 | — | — | — | — |
| „ | 24 „ | 0,1523 | 0,0214 | 0,0812 | — | — | — | — |
| „ | 24 „ | — | 0,0230 | 0,0936 | — | — | — | 0,0003 |
| „ | 24 „ | — | 0,0247 | 0,1055 | — | — | — | — |
| „ | 24 „ | 0,1524 | 0,0260 | 0,1178 | — | — | — | — |
| „ | 48 „ | — | 0,0285 | 0,1425 | — | — | — | — |
| „ | 24 „ | — | 0,0291 | 0,1558 | — | — | — | — |
| „ | 24 „ | — | 0,0302 | 0,1662 | — | — | — | — |
| „ | 24 „ | — | 0,0316 | 0,1727 | — | — | — | — |
| „ | 24 „ | — | 0,0316 | 0,1750 | — | — | — | — |
| „ | 24 „ | — | 0,0329 | 0,1766 | 0,0005 | — | — | — |

| | | Cd gr | Cu gr | Mn gr | Zn gr | Mg gr | Co gr | Ni gr |
|--|--------------------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| Anfangsgewicht: | | 0,7386 | 0,9183 | 0,7820 | 0,7844 | 1,0695 | 0,7124 | 0,9760 |
| Temp. | Wasserverlust nach | | | | | | | |
| 18° | 48 Stunden | — | 0,0358 | — | — | — | — | — |
| „ | 24 „ | — | 0,0375 | — | 0,0018 | — | — | — |
| „ | 24 „ | — | 0,0383 | — | 0,0021 | — | 0,0000 | — |
| 45° | 8 „ | 0,1524 | 0,0516 | — | 0,0122 | — | — | 0,0008 |
| „ | 8 „ | — | 0,0678 | — | 0,0259 | 0,0004 | — | — |
| „ | 48 „ | — | 0,1226 | 0,1765 | 0,0893 | 0,0021 | — | — |
| „ | 8 „ | — | 0,1432 | — | 0,1054 | 0,0037 | 0,0002 | — |
| „ | 8 „ | — | 0,1454 | — | 0,1218 | 0,0096 | — | — |
| „ | 8 „ | — | 0,1455 | — | 0,1378 | 0,0177 | — | — |
| „ | 8 „ | — | 0,1459 | — | 0,1510 | 0,0253 | 0,0008 | — |
| „ | 8 „ | — | 0,1462 | — | 0,1625 | 0,0327 | 0,0012 | 0,0015 |
| „ | 48 „ | — | 0,1468 | — | 0,1702 | 0,0773 | 0,0124 | — |
| „ | 8 „ | — | — | — | — | 0,0828 | 0,0148 | — |
| „ | 8 „ | — | — | 0,1770 | — | 0,0886 | 0,0174 | — |
| „ | 8 „ | — | — | — | — | 0,0940 | 0,0196 | — |
| „ | 8 „ | — | — | — | 0,1705 | 0,0991 | 0,0217 | — |
| „ | 24 „ | — | — | — | — | 0,1154 | 0,0398 | — |
| „ | 48 „ | — | — | — | — | 0,1455 | 0,0488 | — |
| „ | 24 „ | — | — | — | — | 0,1627 | 0,0598 | — |
| „ | 22 „ | — | — | — | — | 0,1907 | 0,0687 | — |
| „ | 21 „ | — | 0,1466 | — | — | 0,1992 | 0,0780 | — |
| „ | 22 „ | — | — | — | — | 0,2102 | 0,0886 | — |
| „ | 21 „ | — | — | — | — | 0,2223 | 0,0973 | — |
| „ | 45 „ | — | — | — | 0,1710 | 0,2404 | 0,1150 | 0,0020 |
| „ | 46 „ | — | — | — | — | 0,2521 | 0,1297 | — |
| „ | 38 „ | — | — | — | — | 0,2553 | 0,1381 | — |
| „ | 72 „ | — | 0,1476 | — | — | 0,2576 | 0,1482 | — |
| „ | 41 „ | — | — | — | — | 0,2583 | 0,1507 | — |
| „ | 48 „ | — | — | — | — | 0,2585 | 0,1524 | — |
| „ | 24 „ | — | — | — | — | — | 0,1533 | 0,0020 |
| „ | 48 „ | — | — | — | — | 0,2590 | 0,1542 | — |
| „ | 48 „ | — | — | — | — | — | 0,1543 | — |
| 48° | 24 „ | — | — | — | — | — | 0,1543 | — |
| „ | 24 „ | — | 0,1476 | — | — | 0,2592 | 0,1546 | 0,0022 |
| 70° | 24 „ | — | 0,1512 | 0,1775 | 0,1728 | — | 0,1572 | 0,0053 |
| „ | 48 „ | — | 0,1892 | — | — | — | — | 0,0506 |
| 75° | 48 „ | — | 0,2028 | — | — | — | — | 0,1197 |
| „ | 48 „ | — | 0,2028 | — | — | — | — | 0,1826 |
| „ | 24 „ | — | — | — | — | — | — | 0,1918 |
| „ | 48 „ | — | — | — | — | — | — | 0,1977 |
| „ | 24 „ | 0,1523 | 0,2027 | 0,1774 | 0,1728 | 0,2608 | 0,1576 | 0,1979 |
| Wasserverlust in % . . . | | 20,69 | 22,07 | 22,62 | 21,74 | 24,37 | 22,14 | 20,25 |
| Ber. für Hexahydrat in % | | 20,21 | 22,24 | 22,65 | 22,16 | 24,20 | 22,46 | 22,47 |
| Bei 170° betrug der Wasserverlust des Nickelsalzes 22,29%. | | | | | | | | |

In der folgenden Tabelle ist angegeben, nach wieviel Stunden die entwässerten Salze beim Stehen an feuchter Luft das Krystallwasser wieder aufgenommen hatten. Man sieht, dass diejenigen Salze, die sich am schwersten entwässern lassen (Co, Ni), wie zu erwarten, das Wasser am schnellsten wieder aufnehmen, während das am leichtesten zu entwässernde Cadmiumsalz selbst nach 90 Stunden noch erheblich unter dem Anfangsgewicht war.

| | Cd gr | Cu gr | Mn gr | Zn gr | Mg gr | Co gr | Ni gr |
|-------------------------------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| Wasserverlust | 0,1523 | 0,2027 | 0,1774 | 0,1728 | 0,2608 | 0,1576 | 0,1979 |
| Aufgenommen nach Stund. | 90 | 63 | 110 | 42 | 80 | 39 | 39 |
| gr H ₂ O | 0,1458 | 0,2025 | 0,1761 | 0,1744 | 0,2566 | 0,1580 | 0,1979 |

Naphthalin-2-sulfonsaure Salze.

Den Beobachtungen von *Ephraim* und *Pfister*¹⁾ ist nur wenig noch hinzuzufügen. Zu bemerken ist, dass das Kupfersalz, als einziges dieser Säure, bei andauerndem Erhitzen mit Wasser Hydrolyse unter Bildung eines basischen Salzes erleidet. Dieses Salz ist auch das einzige, das nicht in einer Abbaustufe entwässert wird; es verliert bis 80° vier Molekeln Wasser und erscheint dann weiss, bei 130° verliert es den Rest und ist dann zitronengelb. Alle Salze sind Hexahydrate, auch das Magnesiumsalz, von dem *Ephraim* und *Pfister* ein Tetrahydrat beschrieben haben. Bemerkenswert ist, dass, im Einklang mit der auffallend schwachen Farbe der Salze mit gefärbten Kationen auch eine Anzahl von Ionenreaktionen mit merkbarer Verzögerung eintritt; so wird das Kupfersalz durch Schwefelammonium nicht sofort gefällt.

Löslichkeit der naphthalin-2-sulfonsauren Salze.

| | Temp. | gr Metall im Liter | wasserfreies Salz im Liter | Normalität |
|-------------------------|------------------------|-----------------------|-------------------------------|------------|
| <i>Kupfersalz</i> . . . | 20° | 1,4303 | 10,75 | 0,0225 |
| | 32° | 1,9822 | 14,90 | 0,0312 |
| | 45° | 3,0084 | 22,62 | 0,0473 |
| | 54,5° | 4,3445 | 32,66 | 0,0683 |
| | 59° | 5,0504 | 37,97 | 0,0795 |
| | 74° | 8,7036 | 65,43 | 0,1369 |
| | 82° | 12,5320 | 94,21 | 0,1971 |
| | <i>Cadmiumsalz</i> . . | 20° | 1,4855 | 6,96 |
| 32° | | 2,2048 | 10,33 | 0,0196 |
| 45° | | 3,3074 | 15,50 | 0,0294 |
| 54,5° | | 4,4495 | 20,85 | 0,0396 |
| 65° | | 6,2419 | 29,25 | 0,0555 |
| 69° | | 7,2706 | 34,07 | 0,0647 |
| 78° | | 10,5220 | 50,61 | 0,0961 |
| 82° | | 12,3763 | 57,99 | 0,1101 |

¹⁾ loc. cit.

| | Temp. | gr Metall im Liter | wasserfreies Salz im Liter | Normalität |
|---------------------------|-------|-----------------------|-------------------------------|------------|
| <i>Zinksalz</i> | 20° | 0,6641 | 4,87 | 0,0102 |
| | 32° | 0,7886 | 5,79 | 0,0121 |
| | 45° | 1,1626 | 8,53 | 0,0178 |
| | 54° | 1,6376 | 12,02 | 0,0251 |
| | 54,5° | 1,6603 | 12,18 | 0,0254 |
| | 65° | 2,3034 | 16,90 | 0,0352 |
| | 76,5° | 3,4226 | 25,12 | 0,0524 |
| | 82° | 3,8713 | 28,41 | 0,0592 |
| | 82° | 4,2649 | 31,30 | 0,0653 |
| <i>Mangansalz</i> . . . | 20° | 0,4496 | 3,841 | 0,0082 |
| | 32° | 0,6228 | 5,321 | 0,0113 |
| | 45° | 0,9553 | 8,161 | 0,0174 |
| | 59° | 1,595 | 13,588 | 0,0290 |
| | 70,5° | 2,2774 | 19,455 | 0,0415 |
| | 74° | 2,5582 | 21,855 | 0,0466 |
| | 77° | 2,7882 | 23,820 | 0,0508 |
| | 81,5° | 3,3470 | 28,593 | 0,0609 |
| <i>Magnesiumsalz.</i> . | 20° | 0,124 | 2,230 | 0,0051 |
| | 32° | 0,207 | 3,731 | 0,0085 |
| | 45° | 0,271 | 4,897 | 0,0112 |
| | 59° | 0,438 | 7,900 | 0,018 |
| | 74° | 0,741 | 13,362 | 0,0305 |
| | 82° | 0,963 | 17,374 | 0,0396 |
| <i>Kobaltsalz</i> | 20° | 0,260 | 2,091 | 0,0044 |
| | 32° | 0,389 | 3,120 | 0,0066 |
| | 45° | 0,567 | 4,552 | 0,0096 |
| | 59° | 0,918 | 7,370 | 0,0155 |
| | 74° | 1,515 | 12,157 | 0,0257 |
| | 82° | 1,954 | 15,680 | 0,0331 |
| <i>Nickelsalz</i> | 16,5° | 0,3514 | 2,833 | 0,0060 |
| | 34,5° | 0,6561 | 5,289 | 0,0112 |
| | 45,5° | 0,9222 | 7,434 | 0,0157 |
| | 58,5° | 1,4463 | 11,658 | 0,0246 |
| | 70,5° | 1,9623 | 15,972 | 0,0334 |
| | 77° | 2,4778 | 19,973 | 0,0422 |
| | 81,5° | 2,9942 | 24,136 | 0,0510 |
| | 83° | 3,3354 | 26,886 | 0,0566 |

Haftfestigkeit des Wassers in den naphthalin-2-sulfonsauren Salzen.

Auch hier sind sämtliche Salze im Heizexsikkator über Phosphor-
pentoxyd gänzlich von ihren sechs Wassermolekeln zu befreien, nur das
Nickelsalz, das überhaupt am schwersten zu entwässern ist, hält noch
ein wenig Wasser, jedoch merklich weniger als 1 Mol., zurück. Wie bei

den Benzolsulfonaten ist hier das Kupfersalz das einzige, dessen Entwässerung über eine Mittelstufe verläuft, wie schon der Anblick der untenstehenden Zahlenskala zeigt. Dass sämtliche Salze einige Zehntel Prozent Wasser weniger verloren, als ihnen der Formel nach zukommt, sei jedenfalls angemerkt, dürfte aber unwesentlich sein. Der Wasserverlust mit fortschreitender Zeit ist aus Tafel 4 und aus folgender Tabelle ersichtlich.

| | | Cd gr | Cu gr | Mn gr | Zn gr | Mg gr | Co gr | Ni gr |
|-----------------|--------------------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| Anfangsgewicht: | | 0,7808 | 0,7998 | 0,8312 | 0,8325 | 0,8373 | 0,8196 | 0,8162 |
| Temp. | Wasserverlust nach | | | | | | | |
| 43° | 8 Stunden | 0,0060 | — | — | — | 0,0012 | 0,0013 | 0,0001 |
| „ | 8 „ | 0,0238 | — | 0,0018 | — | — | — | — |
| „ | 8 „ | 0,0616 | — | — | — | — | — | — |
| „ | 8 „ | 0,0982 | 0,0025 | — | — | — | — | — |
| „ | 8 „ | 0,1236 | — | — | — | 0,0015 | — | — |
| „ | 8 „ | 0,1300 | 0,0063 | 0,0037 | — | — | — | — |
| „ | 8 „ | 0,1303 | 0,0088 | — | — | — | — | — |
| „ | 8 „ | 0,1307 | 0,0135 | — | — | — | — | — |
| „ | 8 „ | — | 0,0184 | — | — | — | — | — |
| „ | 8 „ | — | 0,0223 | — | — | — | — | — |
| „ | 4,5 „ | — | 0,0270 | — | — | — | — | — |
| „ | 8 „ | — | 0,0288 | 0,0069 | — | — | — | — |
| „ | 8 „ | — | 0,0312 | — | — | — | — | — |
| „ | 8 „ | — | 0,0360 | — | 0,0015 | — | — | — |
| „ | 8 „ | — | 0,0397 | — | — | — | — | — |
| „ | 8 „ | — | 0,0442 | — | — | — | — | — |
| „ | 8 „ | — | 0,0466 | — | — | — | — | — |
| 53° | 7 „ | — | 0,0606 | 0,0126 | — | — | — | — |
| „ | 7 „ | 0,1309 | 0,0658 | 0,0137 | — | 0,0022 | 0,0013 | 0,0001 |
| „ | 6 „ | — | 0,0771 | 0,0162 | — | — | — | — |
| „ | 8 „ | — | 0,0904 | 0,0269 | — | — | — | — |
| „ | 7,5 „ | — | 0,0953 | 0,0281 | — | — | — | — |
| „ | 8 „ | — | 0,0977 | 0,0312 | — | — | — | — |
| „ | 8 „ | — | 0,0983 | 0,0337 | — | — | — | — |
| „ | 8 „ | — | 0,0983 | 0,0575 | — | — | — | — |
| „ | 8 „ | — | 0,0988 | 0,0721 | — | — | — | — |
| „ | 8 „ | — | 0,0993 | 0,0955 | 0,0027 | — | — | — |
| „ | 8 „ | — | — | 0,1155 | — | — | — | — |
| „ | 8 „ | — | — | 0,1205 | — | — | — | — |
| „ | 8 „ | 0,1311 | — | 0,1209 | 0,0052 | — | — | — |
| „ | 8 „ | — | — | 0,1233 | — | — | — | — |
| „ | 8 „ | — | — | 0,1246 | 0,0058 | — | — | — |
| 64° | 8 „ | — | — | 0,1268 | 0,0082 | — | — | — |
| 70° | 8 „ | — | — | 0,1325 | 0,0222 | 0,0051 | — | — |
| „ | 8 „ | — | — | 0,1406 | 0,0424 | — | — | 0,0004 |
| „ | 8 „ | — | — | 0,1462 | 0,0578 | — | 0,0018 | — |

| | | Cd gr | Cu gr | Mn gr | Zn gr | Mg gr | Co gr | Ni gr |
|---------------------------------|--------------------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| Anfangsgewicht: | | 0,7808 | 0,7998 | 0,8312 | 0,8325 | 0,8373 | 0,8196 | 0,8162 |
| Temp. | Wasserverlust nach | | | | | | | |
| 70° | 5 Stunden | — | — | 0,1478 | 0,0635 | 0,0111 | — | — |
| ” | 8 ” | — | — | 0,1494 | 0,0726 | — | — | — |
| ” | 8 ” | 0,1311 | — | 0,1516 | 0,0860 | — | — | — |
| ” | 8 ” | — | — | 0,1519 | 0,0948 | 0,0163 | — | — |
| ” | 8 ” | — | — | — | 0,1045 | — | — | — |
| ” | 8 ” | — | — | — | 0,1156 | 0,0217 | — | — |
| ” | 8 ” | — | — | — | 0,1189 | — | — | — |
| ” | 8 ” | — | — | — | 0,1220 | — | — | — |
| ” | 8 ” | — | — | — | 0,1263 | 0,0295 | — | — |
| ” | 8 ” | — | — | — | 0,1317 | 0,0353 | — | 0,0009 |
| ” | 8 ” | — | — | — | 0,1364 | 0,0394 | 0,0032 | — |
| ” | 5,5 ” | — | — | — | 0,1380 | 0,0485 | 0,0049 | — |
| ” | 8 ” | — | — | — | 0,1421 | 0,0559 | 0,0060 | — |
| ” | 8 ” | — | — | — | 0,1453 | 0,0730 | 0,0107 | — |
| ” | 8 ” | — | — | — | 0,1457 | 0,1056 | 0,0197 | — |
| 80° | 8 ” | — | — | — | — | 0,1246 | 0,0274 | — |
| ” | 8 ” | — | 0,1011 | — | — | 0,1419 | 0,0350 | — |
| ” | 8 ” | — | 0,1018 | — | — | 0,1497 | 0,0462 | — |
| ” | 6 ” | — | 0,1044 | — | — | 0,1570 | 0,0605 | 0,0009 |
| ” | 8 ” | — | 0,1082 | — | — | 0,1575 | 0,0702 | 0,0017 |
| ” | 8 ” | — | 0,1129 | — | — | — | 0,0780 | 0,0039 |
| ” | 8 ” | — | 0,1172 | — | — | — | 0,0956 | 0,0088 |
| ” | 8 ” | — | 0,1181 | — | — | — | 0,1092 | 0,0139 |
| ” | 8 ” | — | 0,1220 | — | — | — | 0,1199 | 0,0171 |
| ” | 6 ” | — | 0,1245 | — | — | — | 0,1258 | 0,0194 |
| ” | 8 ” | — | 0,1285 | — | — | — | 0,1340 | 0,0305 |
| ” | 8 ” | — | 0,1309 | — | — | — | 0,1392 | 0,0489 |
| ” | 8 ” | — | 0,1337 | — | — | — | 0,1417 | 0,0558 |
| ” | 8 ” | — | 0,1351 | — | — | — | — | 0,0642 |
| ” | 8 ” | — | 0,1397 | — | — | — | — | 0,0744 |
| ” | 25 ” | — | 0,1409 | — | — | — | — | 0,0989 |
| ” | 8 ” | — | 0,1409 | — | — | — | — | 0,1059 |
| ” | 8 ” | — | 0,1419 | — | — | — | — | 0,1072 |
| ” | 8 ” | — | 0,1421 | — | — | — | — | 0,1117 |
| ” | 10,5 ” | — | 0,1435 | — | — | — | — | 0,1209 |
| 88° | 8 ” | — | — | — | — | — | — | 0,1234 |
| ” | 10 ” | — | — | — | — | — | — | 0,1279 |
| ” | 22 ” | — | — | — | — | — | — | 0,1289 |
| ” | 21 ” | — | — | — | — | — | — | 0,1306 |
| 90° | 20 ” | 0,1313 | 0,1435 | 0,1522 | 0,1456 | 0,1581 | 0,1422 | 0,1306 |
| Wasserverlust in % | | 16,82 | 17,8 | 18,30 | 17,50 | 18,88 | 17,35 | 15,85 |
| Ber. für 6H ₂ O in % | | 17,03 | 18,45 | 18,70 | 18,40 | 19,70 | 18,59 | 18,60 |

Wiederaufnahme des Wassers beim Stehen an der Luft.

| | Cd gr | Cu gr | Mn gr | Zn gr | Mg gr | Co gr | Ni gr |
|--------------------------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| Anfängl. Wasserverlust . | 0,1253 | 0,1425 | 0,1483 | 0,1439 | 0,1563 | 0,1411 | 0,1306 |
| Nach 24 Stunden | 0,1223 | 0,0943 | 0,1392 | 0,1041 | 0,1166 | 0,0807 | 0,0621 |
| „ 48 „ | 0,1188 | 0,0306 | 0,1283 | 0,0223 | 0,0384 | +0,0080 | +0,0108 |
| „ 24 „ | 0,1166 | 0,0154 | 0,1232 | +0,0026 | 0,0109 | — | — |
| „ 24 „ | 0,1116 | 0,0098 | 0,1131 | +0,0080 | +0,0058 | — | — |
| „ 24 „ | 0,0982 | 0,0054 | 0,1061 | — | — | — | — |
| „ 24 „ | 0,0848 | 0,0050 | 0,0790 | — | — | — | — |
| „ 24 „ | 0,0775 | — | 0,0685 | — | — | — | — |
| „ 48 „ | 0,0671 | — | 0,0530 | — | — | — | — |
| „ 24 „ | 0,0603 | — | 0,0465 | — | — | — | — |
| „ 24 „ | 0,0555 | — | 0,0397 | — | — | — | — |
| „ 24 „ | 0,0493 | — | 0,0322 | — | — | — | — |
| „ 48 „ | 0,0336 | — | 0,0252 | — | — | — | — |
| „ 48 „ | 0,0237 | — | 0,0083 | — | — | — | — |
| „ 24 „ | 0,0217 | — | 0,0073 | — | — | — | — |
| „ 24 „ | 0,0198 | — | 0,0058 | — | — | — | — |
| „ 24 „ | 0,0100 | — | 0,0018 | — | — | — | — |
| „ 24 „ | 0,0078 | — | 0,0011 | — | — | — | — |
| „ 72 „ | 0,0070 | 0,0049 | 0,0010 | +0,0080 | +0,0092 | +0,0095 | +0,0093 |

Die ursprünglich angewandten Salze waren also wohl zum Teil etwas verwittert; hieraus erklärt sich der etwas zu geringe Wasserverlust bei der ersten Entwässerung.

Die Wiederwässerung erfolgt hier in ähnlichem Tempo, wie bei der Benzolsulfonsäure und sehr viel schneller als bei der Naphthalin-1-sulfonsäure.

Naphthalin-1-sulfonsaure Salze.

Den Angaben von *H. E. Fierz* und *P. Weissenbach*,¹⁾ welche zuletzt die Salze dieser Säure untersuchten, ist folgendes hinzuzufügen: Man kann die unten erwähnten Salze auch durch Umsetzung des Bariumsalzes der Säure mit den Sulfaten der Schwermetalle erhalten. Diejenigen von Mg, Mn, Zn, Co und Ni wurden auch durch doppelte Umsetzung des Natriumsalzes mit den Schwermetallsulfaten dargestellt, wobei sie als feine, schwer filtrierbare Blättchen erhalten werden, die nach dem Umkrystallisieren rein sind; jedoch sollen die Lösungen nicht

¹⁾ Helv. 3, 312 (1920).

zu stark konzentriert sein, da die Salze sonst Alkali enthalten. Das Kupfersalz erhielten wir als grau gefärbten Körper, der die gewöhnliche Kupfersalzfärbung nicht erkennen lässt. Bei der Umsetzung des Natriumsalzes tritt die Fällung der Schwermetallsalze bemerkenswerterweise erst nach einiger Zeit ein, und zwar am schnellsten beim Magnesium-, Nickel- und Kobaltsalz, obgleich diese die am leichtesten löslichen sind, sehr langsam dagegen beim Kupfer- und Cadmiumsalz, so dass eine Umwandlung in Lösung (Komplex- oder Pseudosalzbildung?) wahrscheinlich ist. Beim Umkrystallisieren liefert besonders das Cadmiumsalz sehr leicht eine übersättigte Lösung, die erst bei einigem Abkühlen eine — nunmehr reichliche — Krystallisation von Blättchen ergibt. Ausser der bereits von *Fierz* beschriebenen Blättchenform wurden beim Magnesium- und Kupfersalz aus der Mutterlauge der Umkrystallisation nach eintägigem Stehen oder langsamem Eindunsten grobe Nadeln erhalten; beim Kobaltsalz ergab die Analyse solcher Nadeln die gleiche Zusammensetzung wie die der Blättchen; alle Salze enthielten 6 Mol. H₂O. — Im folgenden werden nur die Analysen der früher noch nicht beschriebenen Salze wiedergegeben.

Mangansalz. — 0,8056 gr Subst.: 0,2127 gr MnSO₄. — 0,6407 gr Subst.: 0,1191 gr H₂O.

(C₁₀H₇SO₃)₂Mn, 6H₂O Ber. Mn 9,51 H₂O 18,72%
Gef. „ 9,65 „ 18,59%

Magnesiumsalz. — 0,7535 gr Subst.: 0,1652 gr MgSO₄. — 0,6475 gr Subst.: 0,1262 gr H₂O.

(C₁₀H₇SO₃)₂Mg, 6H₂O Ber. Mg 4,45 H₂O 19,77%
Gef. „ 4,43 „ 19,49%

Nickelsalz. — 0,7139 gr Subst.: 0,3411 gr Ni-Dimethylglyoxim. — 0,4549 gr Subst.: 0,0797 gr H₂O.

(C₁₀H₇SO₃)₂Ni, 6H₂O Ber. Ni 10,08 H₂O 18,60%
Gef. „ 9,71 „ 17,52%

Die Löslichkeitsbestimmungen wurden hier nur bei einer Temperatur (17°) ausgeführt. Dieselben ergaben:

Löslichkeit der naphthalin-1-sulfonsauren Salze (17°).

| Salz von | gr Metall im Liter | gr wasserfreies Salz im Liter | Normalität |
|----------|-----------------------|----------------------------------|------------|
| Mg | 3,869 | 69,78 | 0,1591 |
| Co | 7,995 | 64,17 | 0,1356 |
| Ni | 6,175 | 49,78 | 0,1052 |
| Cu | 6,181 | 46,47 | 0,0972 |
| Cd | 9,619 | 45,08 | 0,0856 |
| Zn | 0,899 | 6,59 | 0,0137 |
| Mn | 0,560 | 4,79 | 0,0102 |

Haftfestigkeit des Wassers in den naphthalin-1-sulfonsauren Salzen.

| | | Cu gr | Cd gr | Mn gr | Zn gr | Mg gr | Co gr | Ni gr |
|--------------------------|--------------------|----------|---------------------|----------|----------|----------|----------|----------|
| Anfangsgewicht: | | 0,9359 | 0,8971 | 1,0288 | 0,8691 | 0,7789 | 0,6800 | 0,6893 |
| Temp. | Wasserverlust nach | | | | | | | |
| 18° | 24 Stunden | 0,0042 | — | 0,0005 | 0,0012 | 0,0024 | — | — |
| „ | 24 „ | 0,0119 | — | — | — | — | — | — |
| „ | 24 „ | 0,0190 | — | — | — | — | — | — |
| „ | 24 „ | 0,0296 | 0,0009 | — | 0,0017 | — | — | — |
| 30° | 4 „ | 0,0402 | — | — | — | 0,0030 | — | — |
| 40° | 7 „ | 0,0405 | 0,0023 | 0,0011 | — | 0,0099 | 0,0015 | 0,0012 |
| „ | 8 „ | 0,0409 | 0,0195 | — | 0,0033 | 0,0284 | 0,0031 | 0,0021 |
| „ | 8 „ | 0,0409 | 0,0474 | — | — | 0,0420 | 0,0101 | 0,0028 |
| „ | 8 „ | 0,0416 | 0,0578 | 0,0019 | 0,0057 | 0,0545 | 0,0111 | 0,0046 |
| „ | 23 „ | 0,0442 | 0,0842 | 0,0025 | 0,0105 | 0,0627 | 0,0157 | 0,0183 |
| „ | 23 „ | 0,0457 | 0,0969 | 0,0056 | 0,0138 | 0,0663 | 0,0248 | 0,0253 |
| „ | 22 „ | 0,0483 | 0,1083 | 0,0096 | 0,0181 | 0,0981 | 0,0547 | 0,0323 |
| „ | 17,5 „ | 0,0501 | 0,1152 | 0,0311 | 0,0222 | 0,0986 | 0,0612 | 0,0374 |
| „ | 23 „ | 0,0514 | 0,1191 | 0,0664 | 0,0263 | — | 0,0656 | 0,0406 |
| 50° | 20 „ | 0,0724 | 0,1291 | 0,1899 | 0,1390 | 0,0991 | 0,0813 | 0,0795 |
| „ | 48 „ | 0,0850 | 0,1306 | 0,1908 | 0,1440 | 0,1047 | 0,0933 | 0,0829 |
| „ | 22 „ | 0,0938 | 0,1312 | — | — | 0,1076 | 0,0938 | 0,0836 |
| „ | 22 „ | 0,1013 | 0,1318 | — | — | 0,1100 | — | 0,0852 |
| „ | 23,5 „ | 0,1070 | — | — | — | 0,1139 | — | — |
| 67° | 22 „ | 0,1201 | — | — | 0,1445 | — | — | — |
| „ | 22 „ | 0,1208 | — | — | — | — | — | — |
| „ | 20 „ | 0,1212 | — | — | — | — | — | 0,0859 |
| 78° | 10 „ | 0,1284 | — | — | — | — | — | — |
| „ | 7 „ | 0,1297 | — | — | — | — | — | — |
| 85° | 8 „ | 0,1620 | — | — | — | 0,1148 | — | — |
| „ | 8 „ | 0,1703 | — | — | — | — | — | — |
| 90° | 8 „ | 0,1719 | 0,1321 | 0,1916 | 0,1577 | 0,1148 | 0,0951 | 0,0865 |
| Wasserverlust in % . . | | 18,37 | 14,69 | 18,62 | 18,09 | 14,74 | 11,11 | 12,54 |
| Ber. für Hexahydrat in % | | 18,45 | 17,03 ¹⁾ | 18,72 | 18,39 | 19,77 | 18,59 | 18,60 |

Es ist also beim Cadmiumsalz sowie bei den drei am leichtesten löslichen Salzen, denen des Magnesiums, Nickels und Kobalts, bei 90° im Vakuum der Wassergehalt noch nicht vollständig ausgetrieben. Leider war der Heizexsikkator für höhere Temperaturen nicht benutzbar, da dann regelmässig Springen des schlecht gekühlten Glases eintrat. Sämtliche Salze wurden daher im Trockenschrank auf höhere Temperaturen erhitzt, doch sind die hier erhaltenen Resultate nicht direkt mit den anderen vergleichbar, da im Trockenschrank die Luft die

¹⁾ Ber. für 5H₂O: 14,60%.

Feuchtigkeit der Zimmerluft besass, während im Exsikkator das Phosphorpentoxyd für eine Wasserdampftension von praktisch 0 mm sorgte. Es würden sich daher die im Trockenschrank für weitere Entwässerung gefundenen Temperaturen im Exsikkator niedriger stellen.

Es ergab sich, dass die Salze des Cu, Cd, Mn und Zn im Trockenschrank bei 185° keine weitere Gewichtsabnahme zeigten, während das Magnesiumsalz daselbst zwar bei 145° noch stabil blieb, bei 160° aber nunmehr einen Gesamt-Wasserverlust von 0,1529 gr H₂O, entspr. 19,63%, zeigte; ber. für 6 Mol. H₂O: 19,77%. Beim Erhitzen auf 185° verlor es nicht mehr an Gewicht. Anders verhielten sich das Kobalt- und Nickelsalz: ersteres blieb bis 175°, letzteres bis 160° gewichtskonstant, bei höherer Temperatur verloren sie beide an Gewicht, wobei aber nicht nur Wasserabgabe, sondern auch anderweitige Zersetzung erfolgte, so dass die Anführung von Zahlen wenig Wert hat. Solche Zersetzung führte bei den Kupfersalzen der beiden früher besprochenen Säuren bemerkenswerterweise zu einer Gewichtsvermehrung. Das ausgeschiedene Kupfer wirkte offenbar katalytisch oxydierend auf den Rest.

Die Wasseraufnahme dieser entwässerten Salze erfolgt sehr viel langsamer, als diejenige bei den beiden früher besprochenen Säuren. Die Salze enthielten:

| | Cu gr | Cd gr | Mn gr | Zn gr | Mg gr |
|-----------------|----------|----------|----------|----------|----------|
| nach 3 Wochen . | 0,0404 | 0,1043 | 0,1873 | 0,0054 | 0,0714 |
| nach 4 Wochen . | 0,0379 | 0,0727 | 0,1279 | 0,0022 | 0,0625 |

gr Wasser weniger als das Ausgangsmaterial, mit dem die Entwässerung vorgenommen war. Auch diese Tatsache zeigt wohl, dass sie überhaupt einen anderen Charakter besitzen und dass bei der Entwässerung noch etwas anderes erfolgt, als blosser Weggang des Wassers aus dem Krystallgitter.

In Ergänzung der früher mitgeteilten Dichtebestimmungen¹⁾ sei noch angeführt, dass die Dichte der nadeligen Form des Kobaltsalzes bei 25°/4° 1,542 beträgt, die prozentuale Kontraktion also 41,54%. Für die tafelige Form waren die Zahlen 1,558 bezw. 42,22% gefunden worden.

Bern, Anorganisches Laboratorium der Universität.

¹⁾ Helv. 7, 474 (1924).

Einwirkung pyridinischer Lösungen von Benzoin und von aromatischen Aldehyden auf Kupfermetall

von Hermann Mohler.

(16. IX. 25.)

A. Einwirkung von pyridinischer Benzoinlösung auf Kupfermetall.

Dem Studium der Reaktionsgeschwindigkeit im heterogenen System stellen sich durch das Auftreten der Grenzfläche bedeutende Schwierigkeiten entgegen, so dass nur die einfachsten Fälle mit Aussicht auf Erfolg bearbeitet und zu absoluten quantitativen Messungen verwendet werden können.

Durch *A. L. Bernoulli* und *Fr. Schaaf*¹⁾ wurden in neuester Zeit die Untersuchungen auf diesem Gebiete fortgesetzt. Diese beiden Autoren beobachteten für den Fall der Auflösung von Kupfermetall durch verdünnten Benzaldehyd, dass sich im ruhenden System die Quadrate der Auflösungsgeschwindigkeiten verhalten wie die zugehörigen Oberflächen. Die Analyse des bei dieser Reaktion auftretenden grünen Körpers ergab, dass sich ein Atom Kupfer mit zwei Molekeln Benzaldehyd verbindet; er wurde als Benzaldehydkupfer bezeichnet. Pyridin löst beim Erwärmen erhebliche Mengen von diesem und scheidet beim Erkalten tiefblaue Krystalle ab. *Fr. Schaaf* fand für die neue Verbindung die Bruttoformel 2 Benzaldehydkupfer + 5 Pyridin, und nannte sie Benzaldehydkupfer-pyridin. Die vorliegende Arbeit ist die Fortsetzung der erwähnten Untersuchungen.

Nach *A. L. Bernoulli*²⁾ zeigt Benzoin in Pyridin erhebliches Lösungsvermögen für Kupfermetall. Dabei bildet sich eine intensiv dunkelblaue, gut krystallisierende Verbindung, die beim Erwärmen alles Pyridin abspaltet und in einen grünen Körper übergeht. Es lag daher nahe, zu vermuten, dass die beiden Produkte dem Benzaldehydkupfer bzw. dem Benzaldehydkupfer-pyridin ähnlich, oder wegen der nahen genetischen Verwandtschaft von Benzaldehyd und Benzoin, mit jenen identisch seien. Auf Veranlassung von Hrn. Prof. *A. L. Bernoulli* habe ich die nachfolgenden Untersuchungen durchgeführt. Ich möchte auch an dieser Stelle meinem hochverehrten Lehrer für seine wertvollen Ratschläge meinen Dank aussprechen.

Erhitzte ich eine pyridinische Benzoinlösung mit metallischem Kupfer einige Stunden am Rückflusskühler, so schieden sich aus der in der Hitze rotbraunen (in der Durchsicht dunkelolivgrünen), beim Erkalten blaugrün gewordenen Lösung tiefblaue Krystalle ab, welche durch Absaugen, Waschen mit Alkohol (zur Entfernung von noch unverbrauchtem Benzoin), mit reinem Pyridin und mit Äther isoliert

¹⁾ Helv. 5, 721 (1922); *Fr. Schaaf*, Diss. Basel 1922; Z. anorg. Ch. 126, 238 (1923); Helv. 6, 535 (1923).

²⁾ Nach persönlicher Mitteilung.

wurden. Sie wurden durch Abpressen auf Filtrierpapier und im Vakuum-exsikkator über Schwefelsäure getrocknet. Der tiefblaue Körper verblasste allmählich und nahm eine hellgrüne Farbe an, während ein Aufhellen des Farbtons bereits beim Waschen mit Alkohol und Äther beobachtet werden konnte. Die Annahme lag nahe, dass hier eine dem Benzaldehydkupfer-pyridin analoge Additionsverbindung des Pyridins vorliegt, und dass das Abblauen der Farbe, welches durch Erhitzen auf 140° oder durch Kochen mit Wasser beschleunigt werden konnte, auf Pyridinabspaltung, die Farbvertiefung dagegen auf die stark auxochrom wirkenden Pyridinmolekeln zurückzuführen ist. Das tiefblaue und das hellgrüne Präparat erwiesen sich als unlöslich in Wasser, Benzol und Benzin; sehr schwer löslich in Äthylalkohol, Isoamyl-formiat, Dimethylanilin mit grüner Farbe; wenig löslich in Toluol und Aceton, ebenfalls mit grüner Farbe; löslich in Chinolin (dunkelolivgrün), Pyridin (blau), Piperidin (tiefblau), Benzaldehyd (grün), und leicht löslich in verdünntem Ammoniumhydroxyd mit kornblumenblauer Farbe. Durch verdünnte Mineralsäuren tritt eine Spaltung in die betreffenden Cuprisalze und Benzoesäure bereits in der Kälte ein, und analog, jedoch weniger intensiv, wirkt Eisessig. Ebenfalls in der Kälte konnte eine Zersetzung mit verdünnter Natronlauge oder Natriumcarbonatlösung beobachtet werden und die Präparate erwiesen sich auch gegen Kaliumferrocyanidlösung als unbeständig.

Die anfänglichen Bestimmungen des Pyridin- und des Kupfergehaltes durch Erhitzen der tiefblauen Substanz bei 140° bis zur Gewichtskonstanz und nachfolgendes Abrauchen mit Salpetersäure¹⁾ würden gestatten, die Bruttoformeln $1 \text{ Benzoin} \cdot 1 \text{ Kupfer}$ für den pyridinfreien und $(1 \text{ Benzoin} \cdot 1 \text{ Kupfer})_2 + 5 \text{ Pyridin}$ für den pyridinhaltigen Körper anzunehmen.

Das chemische Verhalten der Verbindungen und dann die Resultate der Elementaranalysen liessen sich nicht recht mit obiger Annahme vereinbaren. Ich versuchte deshalb durch die Bestimmung der Auflösungsgeschwindigkeit (A. G.) eine Erklärung der Reaktion zwischen pyridinischer Benzoinlösung und Kupfermetall zu finden. Die Fortsetzung der Untersuchungen in diesem Sinne schien ferner die Möglichkeit zu bieten, die Kenntnis über die Beweglichkeit der Alkohol- und Keto-gruppe zu erweitern und die Anwendbarkeit der *Nernst'schen* Diffusionstheorie²⁾ zu prüfen, was von Interesse war, weil hier mit anderer wie mit wässriger Lösung gearbeitet wurde.

Bestimmung der Auflösungsgeschwindigkeit (A. G.) des Kupfers in pyridinischer Benzoinlösung.

Versuchsanordnung und *Ausgangsmaterial*: Die Gewichtsabnahme des Kupfers pro Minute, welche durch Wägung genau und rasch be-

¹⁾ Hierbei bilden sich jedoch flüchtige Kupferverbindungen.

²⁾ Z. physikal. Ch. **47**, 52 (1904).

stimmt werden kann, ist die (relative) Auflösungs geschwindigkeit des selben z. B. im Benzaldehyd bei gegebener Metalloberfläche. Zu den Versuchen verwendete ich blanken Weichkupferdraht von 0,5 mm Durchmesser; das Benzoin wurde aus Alkohol umkrystallisiert und gut getrocknet, das Pyridin (reinstes Kahlbaum-Präparat) vor jeder Versuchsreihe über festem Kaliumhydroxyd destilliert und nur der im Intervall eines Grades übergehende Anteil für die Messungen verwandt. Benzoin ist in Pyridin nicht unbegrenzt löslich; in den meisten Fällen beziehen sich die Messungen auf eine sechsproz. Lösung. Die Kupferdrähte hatten stets dasselbe Gewicht (0,1420 gr) und die gleiche Oberfläche (1,25 cm²); sie wurden vor Gebrauch mit Äther gereinigt. Von der Lösung wurden je 10 cm³ in 80 cm³ fassende, gut getrocknete Jenenser Weithalskölbchen abpipettiert, die Kupferspirale hineingeworfen, die Kölbchen durch Korke verschlossen und die Versuche in einem Thermostaten mit Toluol-Quecksilberregulator und elektrischer Heizung bis zum Unterbruch sich selbst überlassen. Bei dieser Anordnung, welche derjenigen von *Schaaf*¹⁾ ungefähr entspricht, konnten ganze Versuchsreihen auf einmal in Betrieb gesetzt werden und es war möglich, nach bestimmten Zeiten je einen Versuch zu unterbrechen, während die übrigen weiter reagieren konnten. Um Wiederholungen im Text möglichst zu vermeiden, werden Messungen, die unter obigen Bedingungen ausgeführt wurden, als „Normalversuche“ bezeichnet. Bei den Temperaturen 30°, 40° und 50° erhielt ich die relativen Auflösungs geschwindigkeiten, wie sie in den Tabellen 1—3 wiedergegeben und in Fig. 1 graphisch dargestellt sind. Mit *x* (Einheit 0,1 mg) ist die aufgelöste Kupfermenge, mit *t* die dazu nötige Zeit (Einheit 1 Min.) und mit *u* die mittlere Auflösungs geschwindigkeit, d. h. der Quotient $\frac{x}{t}$, bei einer Oberfläche von *F* cm² bezeichnet. (*F* = 1,25 cm².)

Tabelle 1 ($\delta = 30^\circ$).

| <i>x</i> | <i>t</i> | 10 ³ · <i>u</i> |
|----------|----------|----------------------------|
| 5 | 140 | 35,7 |
| 8 | 220 | 36,4 |
| 13 | 420 | 30,1 |
| 18 | 505 | 35,6 |
| 25 | 715 | 35,0 |
| 32 | 800 | 40,0 |
| 36 | 905 | 39,8 |
| 41 | 1135 | 36,1 |
| 53 | 1410 | 37,6 |
| 66 | 1650 | 40,0 |
| 303 | 2300 | 131 |
| 239 | 2400 | 99,6 |
| 514 | 2580 | 199 |
| 315 | 3180 | 99,1 |

Tabelle 2 ($\delta = 40^\circ$).

| <i>u</i> | <i>t</i> | 10 ³ · <i>u</i> |
|----------|----------|----------------------------|
| 16 | 345 | 46,4 |
| 40 | 910 | 44,0 |
| 46 | 1063 | 43,3 |
| 57 | 1370 | 41,6 |
| 359 | 1515 | 237 |

Tabelle 3 ($\delta = 50^\circ$).

| <i>x</i> | <i>t</i> | 10 ³ · <i>u</i> |
|----------|----------|----------------------------|
| 20 | 220 | 90,9 |
| 90 | 910 | 98,9 |
| 111 | 1310 | 84,7 |
| 403 | 1510 | 267 |

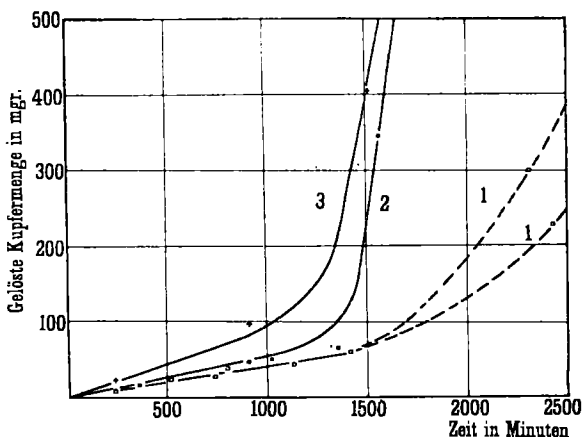


Fig. 1. A. G. des Kupfers unter Normalbedingungen bei 30° (1), 40° (2) und 50° (3).

Deutlich ist aus diesen Tabellen und aus den zur Zeitachse konvex verlaufenden Kurven eine beschleunigte A. G. zu erkennen, welche Tatsache eine Erklärung verlangt, weil die von *Schaaf* beobachtete A. G. des Kupfers in toluclischer Benzaldehydlösung in einem bestimmten Gebiet über ein langes Zeitintervall keine Beschleunigung, sondern einen konstanten Wert zeigte; nachdem sich die Spirale mit Krystallen überzogen und sich als Nebenprodukt Benzoesäure gebildet hatte, resultierte sogar eine verzögerte A. G. Eine Erklärung wurde umso mehr gefordert, als die beschleunigte A. G. des Kupfers in pyridinischer Benzoinlösung kein Zufallsergebnis war, sondern reproduziert werden konnte, wenn auch mit der Einschränkung, dass die Messungen bei sehr grosser Beschleunigung keine so gute Übereinstimmung mehr zeigten, was in Tabelle 1 und Fig. 1 zum Ausdruck kommt. Die Ursache dieser Beschleunigung kennen zu lernen, war nun zunächst der Hauptzweck der folgenden Versuche.

A. G. des Kupfers in Pyridin allein: Während Ammoniak Kupfer löst, kommen den Pyridinbasen allein in bezug auf dieses Metall keine lösenden Eigenschaften zu. Ein diesbezüglicher Versuch ergab, dass bei 30° nach 7200 Min. nur 0,0002 gr in Lösung gegangen waren, eine Menge, welche, im Vergleich mit der beim Behandeln mit Benzoin plus Pyridin in Lösung gehenden Kupfermenge, zu vernachlässigen ist.

Einfluss des Wassers auf die A. G. in Pyridin: In Tabelle 4 sind Versuche wiedergegeben, welche einen Einfluss des Wassers (dest.) auf die A. G. erkennen lassen, indem schon ein Zusatz von 5% zu den Normalversuchen die A. G. stark bremst, während noch kleinere Mengen (1%) die A. G. zu vergrössern scheinen.

Tabelle 4.

| Wasser | x | t | $10^3 \cdot u$ |
|---------------------|-----|-----|----------------|
| 0,1 cm ³ | 9 | 180 | 50,1 |
| 0,5 cm ³ | 4 | 180 | 22,2 |
| 2,0 cm ³ | 3 | 180 | 16,7 |
| Normalversuch | 7 | 180 | 38,9 |

Im Verlaufe der Reaktion überzog sich die Kupferspirale oft mit einer schwarzen Schicht, welche nicht Kupferschwamm war, wie ich anfänglich vermutete, sondern sich als Kupferoxyd erwies.

Eine Vergrößerung der A. G. wurde dadurch erreicht, dass bei einigen Versuchsreihen Bedingungen analog den Messungen von *Boguski*¹⁾ eingehalten wurden; die Spiralen wurden also nach bestimmten Zeiten gewogen und wieder in die Lösung zurückgebracht. So konnte durch das zeitweilige Öffnen der Kölbchen der Dampf über der Flüssigkeit mit der Aussenluft in Wechselwirkung treten und es lag nahe, dem neuhinzugekommenen Sauerstoff die Ursache der Vergrößerung der A. G. zuzuschreiben.

Um einen etwaigen *Einfluss des Sauerstoffs auf die A. G.* zu erkennen, habe ich die folgenden Versuche bei 30° ausgeführt (Tab. 5):

a) Normalversuch: eine 6-proz. Benzoinlösung mit einer Kupferspirale von 1,25 cm² Oberfläche zur Reaktion gebracht;

b) durch die Lösung wurde während der ganzen Reaktionszeit (180 Min.) ein mässig rascher Luftstrom geleitet, der je eine Waschflasche mit Kalilauge und konz. Schwefelsäure und zuletzt 2 Calciumchloridrohre passiert hatte;

c) unter sonst denselben Bedingungen wie in b) wurde der Luftstrom noch durch Waschflaschen mit Kaliumpermanganatlösung und alkalischer Pyrogallollösung geleitet und dadurch erreicht, dass annähernd reiner Stickstoff die Reaktionslösung durchströmte.

Tabelle 5.

| | x | t | $10^3 \cdot u$ |
|----|-----|-----|----------------|
| a) | 7 | 180 | 38,9 |
| b) | 16 | 180 | 88,9 |
| c) | 5 | 180 | 27,8 |

Die Tatsache, dass die Auflösung von Kupfer in pyridinischer Benzoinlösung durch den Sauerstoff stark beschleunigt wird, stand nunmehr durch die Versuche der Tabelle 5 ausser Zweifel, denn wie aus Versuch c) klar hervorgeht, kann die Vergrößerung der A. G. bei b) im Vergleich

¹⁾ B. 9, 1646 (1876).

zu a) nicht vom Rühren des Systems durch den Gasstrom verursacht sein, sondern sie muss auf den Umstand zurückgeführt werden, dass dem Reaktionsgemisch b) Sauerstoff in grösserer Menge wie bei a) zugeführt wurde. Beim Versuch c) waren immer noch Spuren Sauerstoff gegenwärtig. Es galt somit ferner zu prüfen, ob die Reaktion durch Sauerstoff nur beschleunigt oder, ob sie direkt an dessen Gegenwart gebunden ist in dem Sinne, dass sich Kupfer mit Benzoin bei Sauerstoffausschluss in Pyridin nicht mit messbarer Geschwindigkeit umsetzt. Darüber geben die Versuche der Tabelle 6 (unter 4. Normalversuch) Auskunft. Die 6-proz. Lösung wurde mit der Spirale in 10 cm³ fassenden, dünnwandigen Ampullen, nach dem möglichst scharf über dem Flüssigkeitsniveau erfolgten Zuschmelzen der letztern, im Thermostaten bei 30° bis zum Unterbruch sich selbst überlassen.

Tabelle 6.

| | x | t | $10^3 \cdot u$ |
|----|-----|----------|----------------|
| 1. | 2 | 1285 | 1,5 |
| 2. | 2 | 2730 | 0,7 |
| 3. | 2 | 4 Wochen | 0 |
| 4. | 7 | 180 | 38,9 |

Selbst nach einem Zeitintervall von einem Monat ist die aufgelöste Kupfermenge annähernd gleich Null und die bisherigen Ergebnisse lassen sich dahin zusammenfassen, dass nur bei Gegenwart von Luft Benzoin in Pyridin Kupfer löst.

Die Wirkung des Sauerstoffs: Es war nun von grossem Interesse, zu untersuchen, ob dieser Reaktion eine Katalyse im Sinne von *Berzelius* und *Ostwald*¹⁾ oder eine Katalyse mit Verbrauch des Katalysators zugrunde liegt. Nach *Klinger*²⁾ ist das Benzoin in alkalischer Lösung gegen Sauerstoff unbeständig. Das kann auch in pyridinischer Lösung beobachtet werden; die anfangs farblose Lösung wird schon nach wenigen Tagen gelb, indem sich das Benzoin zu Benzil oxydiert. In Pyridin reagiert Benzoin nicht nur mit freiem, sondern auch mit gebundenem Sauerstoff, so fand ich beim Erwärmen von Benzoin, Pyridin und Kupferoxydpulver eine Reduktion des letztern bis zum Metall, welches sich als Spiegel an den Gefässwänden absetzte, während das Benzoin in Benzil übergang und sich zuletzt tiefblaue Krystalle bildeten. Weiterhin wurde das Ende der Reaktion mit der Grösse der zur Verfügung stehenden Sauerstoffmenge verschoben und es trat unter Umständen Stillstand ein, bevor sich die Hauptmenge des Kupfers und des Benzoins umgesetzt hatte. Diese Tatsachen sprechen deutlich dafür, dass sich

¹⁾ *Ostwald*, Grundriss der allgemeinen Chemie. 6. Aufl., S. 328.

²⁾ B. 19, 1868 (1886).

der Sauerstoff an der Reaktion beteiligt, und schliessen dadurch eine rein katalytische Beschleunigung durch dieses Gas aus. Es wurde darum nötig, auch die Oxydationsprodukte des Benzoin auf ihr Verhalten in Pyridin gegen Kupfer messend zu verfolgen und zu entscheiden, ob nicht eines der erstern das eigentlich lösende Agens ist.

Abhängigkeit der A. G. vom Alter der Lösung: Für die Bestimmung der A. G. beim Ersetzen des Benzoin durch seine Oxydationsprodukte war zunächst wesentlich, dass ich eine Abhängigkeit der A. G. vom Alter der Lösung gefunden habe. Versuche mit einer 18 Tage alten Lösung¹⁾ ergaben gegenüber einer frisch hergestellten eine etwa doppelt so grosse A. G. und eine 240 Tage alte einen noch grösseren Wert (Tab. 7).

Tabelle 7 ($\delta = 30^\circ$).

| Alter | x | t | $10^3 \cdot u$ |
|----------|-----|-----|----------------|
| 0 Tage | 7 | 180 | 38,9 |
| 18 Tage | 14 | 180 | 77,8 |
| 240 Tage | 17 | 180 | 94,5 |

Wie erwähnt, wird eine pyridinische Benzoinlösung schon bei Zimmertemperatur mit der Zeit gelb, indem das Benzoin in Benzil übergeht und es war naheliegend, dem Benzil die Ursache der schon am Anfang der Umsetzung auftretenden, relativ grossen A. G. bei gealterten Lösungen zuzuschreiben, umsomehr als Kupfersalze von Diketonen bekannt sind. Ich bestimmte deshalb zunächst die A. G. des Kupfers in Benzil-lösung.

Bestimmung der A. G. des Kupfers in pyridinischer Benzil- und Benzoin-Benzillösung.

Um vergleichbare Resultate zu erhalten, war hier die Versuchsanordnung dieselbe wie bei den Normalversuchen und die nachfolgenden Messungen bei 30° beziehen sich demnach auf eine 6-proz. Benzillösung in Pyridin (Tab. 8).

Tabelle 8.

| | x | t | $10^3 \cdot u$ |
|-----|-----|------|----------------|
| 1. | 1 | 245 | 4,1 |
| 2. | 1 | 435 | 2,1 |
| 3. | 2 | 510 | 3,9 |
| 4. | 5 | 1325 | 3,9 |
| 5. | 6 | 1440 | 4,2 |
| 6. | 12 | 1920 | 6,3 |
| 2a. | 22 | 435 | 50,6 |

¹⁾ 100 cm³ Lösung wurden in 250 cm³ fassenden Flaschen bis zum Gebrauch sich selbst überlassen.

Die auffallend langsame A. G. des Kupfers in Benzillösung, die jedoch durch einen Luftstrom, welcher die Lösung während der ganzen Reaktionszeit passierte (Tab. 8, Vers. 2 a), stark vergrößert wurde, liess bereits den Schluss, dass das Benzil als das lösende Agens zu bezeichnen sei, bezweifeln, wenn auch eine weitere Möglichkeit für die Erklärung der vergrößerten A. G. bei gealterten Lösungen in einer gegenseitigen Beeinflussung der beiden Oxydationsstufen (Benzoin und Benzil) bestand. Die in dieser Richtung ausgeführten Versuche waren jedoch von negativem Erfolg, indem für eine 6-proz. Lösung (3% Benzoin und 3% Benzil) Werte für die A. G. resultierten, welche zwischen die für das Benzoin bzw. Benzil zu liegen kamen.

Durch das Altern der Lösung kann auch beim Benzil die A. G. vergrößert werden. In Tabelle 9 sind die Messungen für eine 18 Tage alte Benzil- und in Tabelle 10 die für eine gleichaltrige Benzoinlösung zusammengestellt.

Tabelle 9 ($\delta = 30^\circ$).

| x | t | $10^3 \cdot u$ |
|-----|------|----------------|
| 4 | 190 | 21,1 |
| 5 | 380 | 13,2 |
| 19 | 1215 | 15,6 |
| 40 | 1845 | 21,7 |

Tabelle 10 ($\delta = 30^\circ$).

| x | t | $10^3 \cdot u$ |
|-----|------|----------------|
| 14 | 190 | 73,7 |
| 48 | 380 | 126 |
| 200 | 1590 | 126 |

Jedoch erreicht die A. G. selbst unter diesen, in bezug auf die Normalversuche (Benzoin) günstigeren Bedingungen und nach einem langen Zeitintervall nicht annähernd die Grösse, wie sie mit Benzoin gefunden worden war. Für die vermehrte Umsetzung des Kupfers in gealterten Benzoinlösungen muss die Bildung von Benzil also von nebensächlicher Bedeutung sein.

Der Sauerstoff spielt nun bei der vorliegenden Reaktion eine hervorragende Rolle, denn Kupfer löst sich nur in Gegenwart dieses Gases auf und unter reichlicherer Zufuhr wie unter Normalbedingungen, beispielsweise Durchleiten von Luft durch die Lösung, konnte die A. G. vergrößert werden. Es ist anzunehmen, dass die durch das Altern der Lösung auftretende Oxydation des Benzoins zu Benzil nicht in dem Masse fortschreitet, wie Luft von der Lösung absorbiert wird, sondern dass in dieser, im Gegensatz zu frisch hergestellten Lösungen, immer noch freier Sauerstoff vorhanden ist. Damit findet die Vergrößerung der A. G. in gealterten Lösungen ihre Erklärung.

Da gelöstes Benzoin, wie ich gezeigt habe, gegen Sauerstoff unbeständig ist, die Bildung von Benzil aber sich für die Vergrößerung der A. G. als unwesentlich erwies, folgerte ich, dass höhere Oxydationsprodukte entstehen müssen, die sich jedoch erst bei Anwesenheit des Kupfers bilden können. Das gesuchte Oxydationsprodukt des Benzoins

sollte die Eigenschaft besitzen, Kupfer unter Bedingungen der Normalversuche schon zu Anfang der Umsetzung mit einer, in bezug auf die beschleunigte A. G. derselben, gleich grossen Geschwindigkeit zu lösen.

Es ist nun bekannt, dass Kupfer Oxydation und Reduktion, Verseifung und Kondensation beschleunigt, namentlich wenn es oberflächlich oxydiert ist und dass manche in Lösung sich abspielende Oxydationsvorgänge an die Gegenwart von Kupferion gebunden sind. Das auch bei dieser Reaktion durch Kupfer die Oxydation und damit die A. G. beschleunigt wird, soll unten gezeigt werden. Zuerst möchte ich nun beweisen, dass tatsächlich Oxydationsprodukte des Benzoin, die als solche auf Kupfer lösend wirken, existieren, was nach den Versuchen von *Fr. Schaaf* für den Fall der vermutlich entstehenden Säuren (Benzoesäure oder auch Benzilsäure) höchst unwahrscheinlich war. Denn für in Toluol gelöste Benzoesäure beobachtete der genannte Autor nicht nur keine Auflösung, sondern ein Zusatz der Säure zur Benzaldehydlösung setzte die A. G. des Kupfers stark herab, so dass die Bildung von benzoesaurem Kupfer ausser Frage stand, und *Fr. Schaaf* in diesen Befund eine starke Stütze für seine Annahme der Bildung von Benzaldehydkupfer als Endprodukt der Reaktion erblickte.

Überraschenderweise wurden nun aber gerade in der Benzoesäure und Benzilsäure Mittel gefunden, welche durch ihre grosse lösende Wirkung auf Kupfer in Pyridin die eben dargelegte Annahme einer Weiteroxydation bekräftigen.

Bestimmung der A. G. des Kupfers in pyridinischer Benzoesäure- und Benzilsäurelösung.

In den Tabellen 11 und 12 sind Messungen mit diesen beiden Säuren in Pyridin wiedergegeben und um mit den Normalversuchen vergleichbare Werte zu erhalten, auch dem Umstande Rechnung getragen, dass durch Oxydation einer Molekel Benzoin zwei Molekeln Benzoesäure entstehen, und es ist zum Vergleich mit der 6-proz. Benzoinlösung eine 2-n. (6,906-proz.) Benzoesäurelösung verwendet worden, während sich die Versuche mit Benzilsäure auf eine 6,452-proz. Lösung beziehen.

Tabelle 11 ($\delta = 30^\circ$).

| x | t | $10^3 \cdot u$ |
|-----|------|----------------|
| 14 | 180 | 77,8 |
| 30 | 350 | 85,7 |
| 47 | 665 | 70,7 |
| 229 | 1465 | 156 |
| 269 | 1770 | 152 |
| 856 | 2885 | 297 |

Tabelle 12 ($\delta = 30^\circ$).

| x | t | $10^3 \cdot u$ |
|-----|------|----------------|
| 30 | 185 | 162 |
| 42 | 290 | 145 |
| 98 | 605 | 162 |
| 329 | 1415 | 233 |
| 530 | 1710 | 310 |
| 947 | 2825 | 355 |

Ist die kupferlösende Wirkung der Benzilsäure auch grösser wie die der Benzoesäure, so zeigen doch die beiden Kurven für die A. G. des Kupfers in diesen Säuren unter sich und verglichen mit derjenigen für das Benzoin einen ähnlichen Verlauf (Fig. 2).

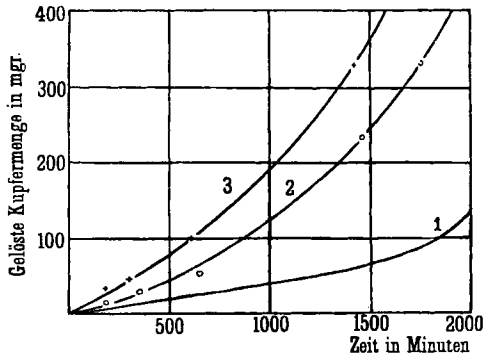


Fig. 2. A. G. des Kupfers unter Normalbedingungen bei 30° in: Benzilsäure- (3), Benzoesäure- (2) und Benzoinlösung (1).

Wenn Kupfer mit sauerstoffhaltigen Säuren reagiert, so kann das auf zwei Arten geschehen: entweder geben diese einen Teil ihres Sauerstoffs ab und bilden niedere Oxydationsstufen, oder die Einwirkung findet nur in Gegenwart von Sauerstoff statt. Dass für die Auflösung des Kupfers in den beiden Säuren ebenfalls Sauerstoff notwendig ist, konnte an Messungen unter Luftausschluss (Ampullenversuche) beobachtet werden. Wenn auch die A. G. dadurch stark herabgesetzt wurde, so fand immerhin eine noch gut messbare Auflösung statt, welche, wie aus dem Gelbwerden der Lösung zu schliessen war, unter Reduktions-(Oxydations-)Erscheinungen vor sich ging [Tab. 13: a) Benzoesäure, b) Benzilsäure].

Tabelle 13 ($\delta = 30^\circ$).

| x | t | $10^3 \cdot u$ | x | t | $10^3 \cdot u$ |
|------|------|----------------|-------|------|----------------|
| a) 9 | 335 | 26,9 | b) 16 | 335 | 47,8 |
| 19 | 1450 | 13,1 | 23 | 1485 | 15,5 |
| 48 | 4265 | 11,3 | 29 | 4265 | 6,8 |

Folgerichtig sollte unter reichlicher Luftzufuhr wie bei den Normalversuchen die A. G. zunehmen, was durch Messungen unter Bedingungen der Versuche von *Boguski*¹⁾, also Öffnen der Kölbchen und Zurückbringen der Spiralen nach der Bestimmung des Gewichtsverlustes ins Reaktionsgemisch, geprüft und bestätigt wurde (Tab. 14 Benzoesäure, Tab. 15 Benzilsäure).

Tabelle 14 ($\delta = 30^\circ$).

| x | t | $10^3 \cdot u$ |
|------|------|----------------|
| 30 | 350 | 85,7 |
| 63 | 660 | 95,5 |
| 288 | 1440 | 200 |
| 418 | 1735 | 241 |
| 1042 | 2815 | 370 |

Tabelle 15 ($\delta = 30^\circ$).

| x | t | $10^3 \cdot u$ |
|------|------|----------------|
| 42 | 290 | 145 |
| 108 | 600 | 180 |
| 328 | 1380 | 238 |
| 498 | 1675 | 297 |
| 1150 | 2755 | 417 |

Eine gleiche Beobachtung machte *F. Fleck*¹⁾ bei allerdings nur orientierenden Versuchen über die Lösungsgeschwindigkeit von Kupfer in verdünnter Essigsäure.

Vergleicht man die Grösse der beschleunigten A. G. des Kupfer in Benzoinlösung mit derjenigen in Benzoesäurelösung zu Anfang der Umsetzung, so findet man einen annähernd gleichen Wert. Bei 30° kommt die Auflösung des Kupfers zum Stillstand, wenn sich 91% der für ein Mol. Benzoin, d. h. unter Berücksichtigung der im Verlaufe der Reaktion auftretenden Oxydation, für zwei Mol. Benzoesäure nötige Kupfermenge umgesetzt hat.

Während die mit Benzilsäure erhaltenen Krystalle eine grüne Farbe aufweisen, wurde das Reaktionsprodukt der Einwirkung von pyridinischer Benzoesäurelösung auf Kupfermetall bei 30° mit den tiefblauen Krystallen, dem Endprodukt der Umsetzung von Benzoin in Pyridin mit Kupfer, durch das gleiche chemische Verhalten als identisch befunden. Wie oben mitgeteilt wurde, ist diese tiefblaue Verbindung unbeständig, da sie Pyridin abspaltet und vermutlich Wasser aufnimmt. Die Analysen derselben zeigen darum keine gute Übereinstimmung. Immerhin lassen sie berechnen, dass den tiefblauen Krystallen eine Verbindung zugrunde liegt, welche auf ein Atom Kupfer vier Atome Sauerstoff enthält:

8,718 mgr Subst. gaben 3,037 mgr H_2O und 19,070 mgr CO_2
 14,310 mgr Subst. gaben 0,759 $cm^3 N_2$ (21° , 727 mm)
 20,685 mgr Subst. gaben durch Abrauchen mit Schwefelsäure 3,605 mgr $CuSO_4$
 Gef. C 59,67 H 3,89 N 5,89 Cu 13,92%²⁾

Bei der Analyse der pyridinfreien hellblaugrünen Verbindung, hergestellt durch Erhitzen der pyridinhaltigen Krystalle auf 140° , erhielt ich Werte, welche mit guter Übereinstimmung mit der Formel des neutralen Cupribenzoats stehen:

0,2156 gr Subst. gaben 0,4329 gr CO_2 und 0,0572 gr H_2O
 $C_{14}H_{10}O_4Cu$ Ber. C 54,97 H 3,29%
 Gef. „ 54,78 „ 2,97%

Das Salz zersetzt sich bei ungefähr 200° ohne vorher zu schmelzen.

¹⁾ C. 1888, 1626.

²⁾ Diese Mikroanalysen verdanke ich Herrn Prof. *Ch. Gränacher* in Zürich. Meine Makrobestimmungen ergaben analoge Verhältnisse.

Das Endprodukt der Einwirkung von pyridinischer Benzoinlösung auf Kupfermetall ist also Cupribenzoat mit Krystallpyridin; ob sich nun ein oder zwei Molekeln Pyridin (oder gar noch Wasser) mit dem Benzoat verbinden, konnte ich bisher nicht feststellen.

A. G. des Kupfers bei Zusatz von Benzoesäure zur Benzoinlösung: Nach dem Ergebnis der Versuche des vorangehenden Abschnittes sollte ein Zusatz von Benzoesäure zur Benzoinlösung durch das Überlagern zweier gleichwirkender Effekte eine grössere A. G. des Kupfers wie unter Normalbedingungen ergeben, was durch das Experiment bestätigt wurde; zugleich fand ich, dass die Vergrößerung der A. G. über ein langes Zeitintervall keine Konstante darstellt, sondern ihrerseits ebenfalls eine Beschleunigung erfährt, welche Erscheinung auf die oxydative Wirkung des durch die Benzoesäure gelösten Kupfers zurückzuführen ist. Die in Tabelle 16 (Fig. 3) wiedergegebenen Messungen beziehen sich auf eine 6-proz. Benzoinlösung, der 20% Säure, bezogen auf den Benzoingehalt der Lösung, zugegeben worden waren.

Tabelle 16 ($\delta = 30^\circ$).

| x | t | $10^3 \cdot u$ |
|-----|------|----------------|
| 23 | 245 | 93,9 |
| 42 | 415 | 101 |
| 62 | 550 | 113 |
| 211 | 1495 | 141 |

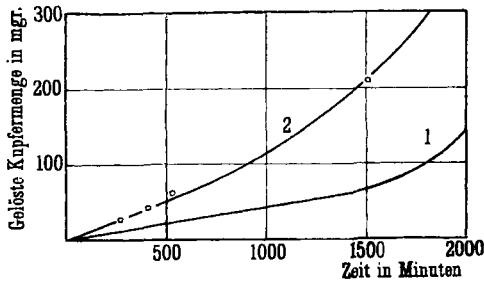


Fig. 3. A. G. des Kupfers in Benzoinlösung bei 30° : ohne Benzoesäurezusatz (1) und mit Benzoesäurezusatz (2).

Oxydative Wirkung des Kupfers.

Schaaf beobachtete bei seinen Versuchen mit dem Vergrössern der Oberfläche auch eine Zunahme der A. G. Eine gleiche Wirkung konnte bei der vorliegenden Reaktion erzielt werden, jedoch geht nach dem bisher Mitgeteilten der eigentlichen Auflösung des Kupfers eine Oxydation des Benzoin bis zur Benzoesäure voraus und der Endeffekt, die vergrösserte A. G., ergibt sich als Summe zweier gleichwirkender Komponenten (Tab. 17).

Tabelle 17 ($\delta = 30^\circ$).

| F in cm^2 | x | t | $10^3 \cdot u$ |
|----------------------|-----|-----|----------------|
| 1,25 | 7 | 180 | 38,9 |
| 3,15 | 15 | 180 | 83,3 |
| 14,65 | 80 | 180 | 445 |

Dass die Oxydationsgeschwindigkeit mit der Kupferoberfläche F zunimmt, konnte durch die folgende Versuchsreihe bewiesen werden. Durch die 6-proz. pyridinischen Benzoinlösungen: a) (ohne Kupferspirale), b) (mit Spirale von 1,25 cm^2 Oberfläche) und c) (mit Spirale von 2,5 cm^2 Oberfläche) wurde gleichzeitig während drei Stunden bei schwach diffusum Licht ein mässig rascher Luftstrom geleitet, der Waschflaschen, die mit Kalilauge und konz. Schwefelsäure beschickt waren und zuletzt zwei Calciumchloridröhren passiert hatte. Nach zweitägigem Stehen wurden von den verschiedenen Lösungen je 10 cm^3 abpipettiert und auf Kupferspiralen von 1,25 cm^2 Oberfläche im Thermostat bei 30° einwirken gelassen [Tab. 18, d) Normalversuch zum Vergleich].

Tabelle 18.

| | x | t | $10^3 \cdot u$ |
|----|-----|-----|----------------|
| a) | 9 | 180 | 50,0 |
| b) | 20 | 180 | 111 |
| c) | 30 | 180 | 167 |
| d) | 7 | 180 | 38,9 |

Ebenso konnte eine Vergrößerung der A. G. bei Zusatz von festem Kupferbenzoat-pyridin oder dessen pyridinischer Lösung zu den Normalversuchen beobachtet werden. Dadurch wurde bewiesen, dass die Oxydation des Benzoin auch durch das in Lösung gegangene Kupferion beschleunigt wird (Tab. 19).

Tabelle 19.

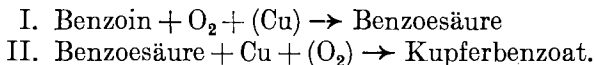
| Kupferzusatz (Cu-benzoat-pyridin) | x | t | $10^3 \cdot u$ |
|------------------------------------|-----|-----|----------------|
| In pyr. Lösung 0,0001 gr Cu . . . | 17 | 180 | 94,4 |
| In pyr. Lösung 0,0006 gr Cu . . . | 34 | 180 | 189 |
| Als festes Salz 0,0006 gr Cu . . . | 29 | 180 | 161 |
| Normalversuch | 7 | 180 | 38,9 |

Die Umsetzung des Kupfers in pyridinischer Benzoinlösung zeigt also einen recht komplizierten Reaktionsverlauf. Die Kombination Kupfer, Sauerstoff und Pyridin erwies sich als ein System von starker Oxydationswirkung. Dem Pyridin kommt bei dieser Reaktion keine indifferente Rolle zu, denn die A. G. des Kupfers ist in pyridinischer

Lösung bedeutend grösser, als mit in Toluol, Äthylalkohol, Chinolin oder Piperidin gelösten Benzoin. Da diese letzteren Versuche nur orientierende waren, sehe ich davon ab, Messungen darüber mitzuteilen. Der eigentlichen Auflösung des Kupfers geht eine Oxydation des Benzoins zur Benzoessäure voraus, welche durch die Anwesenheit des Metalls ermöglicht wird, während die entstehende Säure nur in Gegenwart von Sauerstoff (oder reduzierbaren Substanzen) mit Kupfer unter Reduktions-Oxydationserscheinungen reagiert. Messungen von *H. J. Prins*¹⁾ und *H. v. Thompson*²⁾ haben ergeben, dass, wenn ein Metall unter Oxydations- oder Reduktionserscheinungen in Lösung geht, seine A. G. vergrössert wird. Meine Versuche liefern hierfür eine weitere Bestätigung.

Die vorliegende Reaktion kann etwa durch folgendes Schema veranschaulicht werden, wobei die für den einzelnen Vorgang im Endprodukt nicht erscheinende Komponente in Klammer gesetzt ist:

In Pyridin:



Jeder dieser beiden Vorgänge kann im Sinne *Kesslers*³⁾ als induzierte oder nach der Ansicht von *Ostwald*⁴⁾, *Luther* und *Schilow*⁵⁾ als gekoppelte Reaktion aufgefasst werden.

Die Umsetzung des Kupfers in pyridinischer Benzoinlösung zu Kupferbenzoat dürfte demnach als eine heterogene, gekoppelte Reaktion mit mindestens zwei Induktionserscheinungen zu betrachten sein.

Es ist leicht einzusehen, dass ein Versuch, absolute Werte der A. G. bei dieser Reaktion anzugeben, verfrüht gewesen wäre.

B. Auflösung des Kupfers in pyridinischen Aldehydlösungen und Abhängigkeit der Auflösungsgeschwindigkeit von der Konstitution des Aldehyds.

Von *A. L. Bernoulli* und seinen Mitarbeitern⁶⁾ wurde in neuester Zeit verschiedentlich die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Konstitution untersucht. Die Umsetzung des Kupfers mit verdünnten Aldehyden schien uns ebenfalls die Möglichkeit zu bieten, die Kenntnis über die Beweglichkeit der Aldehydgruppe zu erweitern und der heterogenen Kombination wegen von Interesse zu sein.

¹⁾ Proc. Acad. Sci. Amsterdam, Vol. **23**, 9, 1449.

²⁾ Proc. chem. Soc. **27**, 155 (1911).

³⁾ Pogg. Ann. **113**, 142 (1861).

⁴⁾ Z. physikal. Ch. **34**, 248 (1900).

⁵⁾ Z. physikal. Ch. **46**, 777 (1903).

⁶⁾ *Fr. Bürki*, Helv. **1**, 231 (1918); *A. L. Bernoulli* und *F. Wege*, Helv. **2**, 511 (1919); *Fr. Dobler*, Z. physikal. Ch. **101**, 1 (1922); *A. L. Bernoulli* und *H. Jakobowicz*, Helv. **4**, 1018 (1921); *C. Knaus*, Diss. Basel 1923, Über den Einfluss der Konstitution auf Bildungsgeschwindigkeit, Zersetzungsgeschwindigkeit und Teilungskoeffizient substituerter Essigsäuren.

Die A. G. des Kupfers erwies sich allgemein in pyridinischer Aldehydlösung grösser, wie beispielsweise in Toluol und um mit p-Nitro- und p-Dimethylamino-benzaldehyd ebenfalls Messungen anstellen zu können, führte ich alle Versuche mit Pyridin als Verdünnungsmittel aus. Im Verlaufe der Untersuchung ergab sich, dass die A. G. hier in Pyridin keine konstante Grösse ist, wie *Fr. Schauf* bei seinen Versuchen mit Benzaldehyd in Toluol und Benzol beobachtet hatte, sondern analog meinen Messungen mit Benzoin eine Beschleunigung erfährt. Die A. G. ist also keine eindeutig bestimmte Grösse. Die nachfolgenden Messungen, die nur orientierenden Charakter besitzen, haben jedoch insofern Interesse, als sie die Reihenfolge angeben, in welcher die Aldehyde infolge des Eintrittes bestimmter substituierender Gruppen die A. G. des Kupfers verändern.

Die Aldehyde wurden vor Gebrauch entweder durch Umkrystallisieren oder durch Vacuumdestillation in einer Kohlendioxidatmosphäre gereinigt und von einer Lösung, die ein Mol. des Aldehydes in einem Liter Pyridin enthielt, je 10 cm³ auf Kupferspiralen von 1,25 cm² Oberfläche bei 30° unter Normalbedingungen (siehe Benzoin) einwirken gelassen.

Benzaldehyd (Tab. 20 und 21).

Messungen unter den eben erwähnten Bedingungen ausgeführt, sind in Tabelle 20 mitgeteilt; deutlich ist aus ihr die beschleunigte A. G. zu erkennen. Unter Luftausschluss (Ampullenversuche, Tab. 21) wird die Umsetzungsgeschwindigkeit des Kupfers sehr klein, während ein Zusatz von Benzoesäure auch hier eine erhebliche Vergrösserung der A. G. hervorruft (Tab. 20, Versuch 1a—5a, es wurden 10% Säure, bezogen auf den Aldehydgehalt der Lösung zugesetzt. Fig. 4). Um zu zeigen, dass diese letzte Erscheinung nicht an eine bestimmte Konzentration der Aldehydlösung gebunden ist, sind auch Messungen mit einer 3-proz. Lösung mitgeteilt (Tab. 21).

Tabelle 20.

1 Mol/Liter $F = 1,25 \text{ cm}^2$ $\delta = 30^\circ$

| | x | t | $10^3 \cdot u$ |
|-----------------------|-----|------|----------------|
| 1. | 8 | 205 | 39,0 |
| 2. | 24 | 515 | 46,6 |
| 3. | 176 | 1355 | 126 |
| 4. | 217 | 1620 | 134 |
| 5. | 650 | 2895 | 225 |
| Zusatz von 10% Säure: | | | |
| 1a. | 10 | 205 | 48,8 |
| 2a. | 29 | 515 | 51,4 |
| 3a. | 220 | 1355 | 162 |
| 4a. | 259 | 1620 | 160 |
| 5a. | 577 | 2895 | 200 |

Tabelle 21.

30 gr/Liter $F = 1,25 \text{ cm}^2$ $\delta = 30^\circ$

| | x | t | $10^3 \cdot u$ |
|-----------------------|-----|------|----------------|
| 1. | 10 | 190 | 52,6 |
| 2. | 23 | 485 | 47,2 |
| 3. | 149 | 1445 | 100 |
| 4. | 299 | 2075 | 144 |
| 5. | 394 | 2865 | 138 |
| Zusatz von 10% Säure: | | | |
| 1a. | 14 | 190 | 73,7 |
| 2a. | 39 | 485 | 80,4 |
| Ampullenversuche: | | | |
| | 2 | 485 | 4,1 |
| | 4 | 2945 | 1,4 |

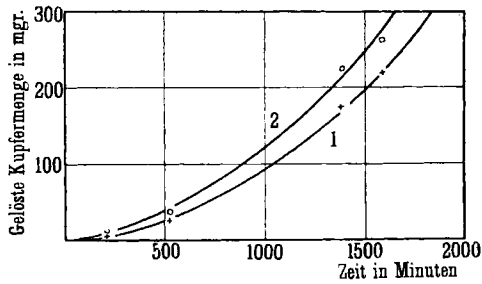


Fig. 4. A. G. des Kupfers in Benzaldehydlösung bei 30°: ohne Benzoesäurezusatz (1) und mit Benzoesäurezusatz (2).

Anisaldehyd (Fig. 5).

Tabelle 22.

| x | t | $10^3 \cdot u$ |
|-----|------|----------------|
| 2 | 180 | 11,1 |
| 5 | 340 | 14,7 |
| 8 | 850 | 9,4 |
| 38 | 1650 | 23,0 |
| 57 | 2020 | 28,2 |
| 169 | 2925 | 57,8 |
| 181 | 3125 | 57,9 |
| 240 | 3390 | 70,8 |

p-Toluyaldehyd (Fig. 5).

Tabelle 23.

| x | t | $10^3 \cdot u$ |
|-----|------|----------------|
| 2 | 205 | 9,8 |
| 9 | 340 | 26,5 |
| 26 | 550 | 47,3 |
| 96 | 1630 | 58,9 |
| 140 | 1405 | 99,6 |
| 300 | 2110 | 142 |
| 317 | 2880 | 110 |
| 743 | 3160 | 235 |

p-Dimethylamino-benzaldehyd (Fig. 5).

Tabelle 24.

| x | t | $10^3 \cdot u$ |
|-----|------|----------------|
| 0 | 350 | 0 |
| 3 | 1240 | 2,4 |
| 4 | 1620 | 2,5 |
| 8 | 2710 | 2,9 |
| 10 | 3300 | 3,1 |

p-Nitro-benzaldehyd (Fig. 5).

Tabelle 25.

| x | t | $10^3 \cdot u$ |
|-----|------|----------------|
| 0 | 450 | 0 |
| 1 | 1295 | 0,7 |
| 3 | 1740 | 1,7 |
| 6 | 2660 | 2,2 |
| 22 | 5760 | 3,8 |

Zimtaldehyd (Fig. 5).

Tabelle 26.

| x | t | $10^3 \cdot u$ |
|-----|------|----------------|
| 15 | 100 | 150 |
| 24 | 160 | 150 |
| 29 | 175 | 166 |
| 50 | 300 | 167 |
| 90 | 1170 | 76,9 |
| 125 | 1555 | 80,4 |
| 150 | 1760 | 85,2 |
| 173 | 2815 | 61,5 |
| 170 | 3030 | 56,1 |
| 167 | 4320 | 38,7 |

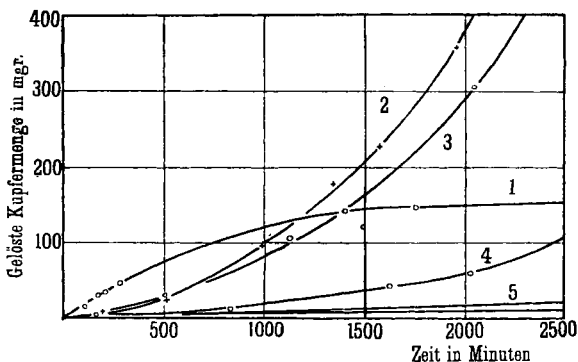


Fig. 5. A. G. des Kupfers in Aldehydlösungen bei 30°: Zimtaldehyd (1), Benzaldehyd (2), p-Toluylaldehyd (3), Anisaldehyd (4), p-Dimethylamino-benzaldehyd (5) und p-Nitrobenzaldehyd (unterste Kurve).

Ergänzend sei erwähnt, dass sich die Endprodukte der Umsetzung des Kupfers in pyridinischer Benzaldehyd-, Benzoin- und Benzoesäurelösung als identisch und zwar als Cupribenzoat mit Krystallpyridin erwiesen. Weiterhin liessen sich beispielsweise die Reaktionsprodukte, welche mit Zimtaldehyd- und p-Toluylaldehydlösung erhalten wurden, durch verdünnte Salzsäure schon in der Kälte in Cuprichlorid und in die entsprechenden Säuren zerlegen.

Die Tabellen und Kurven lassen deutlich die beschleunigte A. G. erkennen. Es handelt sich also auch bei dieser Umsetzung des Kupfers nicht um eine einfache Auflösung, was nach den Versuchen mit Benzoin, infolge der geringern Beständigkeit der Aldehyde, zu erwarten war. Würde in pyridinischer Lösung tatsächlich die Aldehydgruppe als solche sich mit Kupfer umsetzen, so stände die, durch das Einführen einer stark auxochrom wirkenden NO₂-Gruppe in p-Stellung, resultierende auffallend grosse Reaktionsträgheit beim p-Nitrobenzaldehyd im Widerspruch mit den bisherigen Beobachtungen über diesen Gegenstand. Nimmt man jedoch an, dass in Pyridin nicht der Aldehyd, sondern die entsprechende Säure, welche durch Oxydation aus ersterem entsteht, mit Kupfer reagiert, so findet das Verhalten des p-Nitrobenzaldehyd eine ungezwungene Erklärung in der bekannten grossen Beständigkeit desselben gegen Oxydationsmittel, indem dieser Aldehyd von Salpetersäure selbst beim Kochen kaum angegriffen wird. Die Richtigkeit dieser Annahme geht schon aus den Versuchen beim Benzaldehyd hervor und ich sehe davon ab, eine erschöpfende Beweisführung wie beim Bënzoin mitzuteilen.

Das Ergebnis dieser Versuche lässt sich dahin zusammenfassen: Die Grösse der A. G. ist einerseits durch die Oxydationsgeschwindigkeit des Aldehydes und andererseits durch die Stärke der kupferlösenden Wirkung der Säure bestimmt; geht die Oxydation sehr langsam vor sich, dann ist auch die Umsetzung des Kupfers träge, wie am Beispiel p-Nitrobenzaldehyd gezeigt wurde. Da die A. G. demnach keine eindeutig bestimmte Grösse ist, fällt es schwer, eine Abhängigkeit der

A. G. von der Konstitution des Aldehydes zu diskutieren. Diese Frage verlor dadurch an Interesse, was die Veranlassung dazu war, nur wenige, markante Beispiele in Kürze mitzuteilen. Dass die Auflösung des Kupfers in den verschiedenen Aldehydlösungen verschieden rasch erfolgt, geht aus der Figur 5 am deutlichsten hervor, und wenn nur die ersten Kurventeile miteinander verglichen werden, so kann folgende Reihenfolge aufgestellt werden: Zimtaldehyd, Benzaldehyd, p-Toluylaldehyd, Anisaldehyd, p-Dimethylamino-benzaldehyd, p-Nitro-benzaldehyd, wobei unter diesen Bedingungen die A. G. des Kupfers in Zimtaldehydlösung am grössten, in p-Nitro-benzaldehyd am kleinsten ist, und Benzaldehyd und p-Toluylaldehyd in dieser Reihenfolge ihre Stellung vertauschen können.

C. Zusammenfassung:

Die von *A. L. Bernoulli* beobachtete Auflösung von Kupfermetall in pyridinischer Benzoinlösung habe ich auf eine Reaktion der durch Oxydation des Benzoins entstehenden Benzoesäure mit diesem Metall zurückgeführt. Die dabei sich bildende tiefblaue Verbindung ist Cupribenzoat mit Krystallpyridin.

In Serienversuchen wurde im Thermostaten die mittlere Auflösungsgeschwindigkeit von Kupfer in pyridinischer Benzoinlösung als Quotient aus der gelösten Kupfermenge in die erforderliche Zeit bestimmt. Die Werte sind nur in der ersten Zeit annähernd konstant und erfahren dann eine Zunahme. Durch Parallelversuche mit zugeschmolzenen Ampullen, sowie durch solche mit Durchleiten entweder von Luft oder von Stickstoff, und anhand von Messungen mit Benzil-, Benzoesäure- und Benzilsäurelösungen wurde gezeigt, dass Sauerstoff beschleunigend wirkt, dieser für die Auflösung des Kupfers notwendig ist und für die Reaktion verbraucht wird.

Es liegt in der Kombination Kupfer, Sauerstoff und Pyridin ein System von starker Oxydationswirkung vor. Dem Pyridin kommt bei der Reaktion keine indifferente Rolle zu, denn die A. G. des Kupfers in pyridinischer Lösung ist bedeutend grösser wie mit beispielsweise in Toluol, Äthylalkohol, Chinolin oder Piperidin gelöstem Benzoin.

Die Oxydation des Benzoins zu Benzoesäure durch Sauerstoff ist an die Gegenwart des Kupfers gebunden, während die entstehende Säure nur unter Sauerstoffzutritt (oder in Gegenwart reduzierbarer Substanzen) mit Kupfer reagiert. Die Umsetzung des Kupfers in pyridinischer Benzoinlösung zu Cupribenzoat fasse ich als eine heterogene, gekoppelte Reaktion mit mindestens zwei Induktionserscheinungen auf.

Es wurde ferner die Auflösungsgeschwindigkeit des Kupfers in verdünnten pyridinischen Lösungen aromatischer Aldehyde gemessen und ein starker Einfluss sowohl der Konstitution als auch der Oxydierbarkeit der betreffenden Aldehyde auf die Auflösungsgeschwindigkeit für Kupfermetall festgestellt.

Untersuchungen in der Phenylalanin-Reihe VI. Decarboxylierung des Tyrosins und des Leucins

von Ernst Waser.

(17. IX. 25).

Die kürzlich erfolgte Publikation der Patentschrift von *Géza Zemplén*¹⁾ und die Mitteilung von *T. B. Johnson* und *P. G. Daschavsky*²⁾ veranlassen mich, auch meine Erfahrungen über die Kohlendioxyd-
abspaltung des Tyrosins bekanntzugeben und daran anschliessend die
entsprechende Reaktion des Leucins zu schildern. Meine Untersuchungen
darüber liegen um etwa 8—10 Jahre zurück und konnten damals aus
besonderen Gründen nicht publiziert werden. Immerhin habe ich in
einer früheren Arbeit³⁾ schon erwähnt, dass „das Tyramin durch Kohlen-
dioxydabspaltung leicht und mit Ausbeuten über 80% aus dem Tyrosin
gewonnen werden kann“.

Die Lösung des Problems, die pyrogene Zersetzung des Tyrosins
möglichst im Sinne der alleinigen Abspaltung von Kohlendioxyd zu
leiten und die Abspaltung von Ammoniak und von Wasser auf ein
Minimum zu beschränken, ist ungefähr zur gleichen Zeit, als ich mich
damit beschäftigte, *F. Graziani* geglückt⁴⁾. Die Tyramin-Ausbeute
des italienischen Forschers betrug bis zu 97% der Theorie und sie
wurde erzielt durch Eintragen von Tyrosin in eine auf 245° erhitzte
Schmelze von Diphenylmethan und Aufrechterhalten dieser Tem-
peratur während 2½ Stunden. Während aber *Graziani* mit Mengen
arbeitete, die 1 gr nicht überstiegen, verarbeiteten *Zemplén* und *Johnson*
Mengen bis zu 20 gr Tyrosin in einem Arbeitsgange. *Zemplén* verwendet
ebenfalls Diphenylmethan als Wärmeüberträger⁵⁾ und hat sich ferner
zum gleichen Zwecke die Anwendung von Chinolin schützen lassen.
Johnson findet es praktischer, eine Mischung gleicher Teile von Di-
phenylmethan und von Diphenylamin zu verwenden, weil eine solche
Mischung beim Abkühlen auf 0° flüssig bleibt, weil sie einen Siedepunkt
besitzt, der zwischen 260 und 300° liegt und weil das entstehende
Tyramin wohl in der heissen, nicht aber in der kalten Mischung löslich ist.

Auch meine Versuche gingen darauf aus, eine möglichst bequeme
Darstellungsmethode für das Tyramin zu finden. Wenn man nämlich
die mancherlei und zum Teil patentierten Verfahren zur chemischen

¹⁾ *Géza Zemplén*, D. R. P. Nr. 389 881 Kl. 12 q, ausgegeben 9. Februar 1924.

²⁾ *T. B. Johnson* und *P. G. Daschavsky*, J. biol. Chem. **62**, 725 (1925).

³⁾ *E. Waser* und *H. Sommer*, Helv. **6**, 54 (1922).

⁴⁾ *F. Graziani*, R. A. L. [5] **24**, I, 822, 936 (1915); [5] **25**, I, 509 (1916).

⁵⁾ Man darf mit Recht fragen, ob dem Vorprüfer im Deutschen Patentamt die
Arbeiten von *Graziani* unbekannt waren.

Darstellung des Tyramins¹⁾ durchsicht, so kann man sich des Eindrucks nicht erwehren, dass die erzielten Resultate in keiner Weise der aufgewendeten Mühe entsprechen, weil einerseits der Preis und die Zugänglichkeit des Ausgangsmaterials und andererseits die Ausbeute an p-Oxyphenyl-äthylamin die Wirtschaftlichkeit der vorgeschlagenen Verfahren sehr fraglich erscheinen lassen. Will man es vermeiden, alle diese Methoden noch um eine weitere zu vermehren, was durchaus im Bereiche des Möglichen liegt, so bleibt als Ausgangsmaterial schliesslich das Tyrosin selbst.

Das Tyrosin ist neben dem Glykokoll, dem Leucin und ev. der Glutaminsäure die am leichtesten zugängliche Aminosäure, denn infolge seiner Schwerlöslichkeit, die nur noch vom Cystin übertroffen wird, lässt es sich aus jeder sauren Eiweiss-Hydrolysenflüssigkeit mühelos gewinnen und reinigen. Ich stellte mir die Aufgabe, das Tyrosin mit möglichst hoher Ausbeute direkt in Tyramin überzuführen und zwar nicht nur in Mengen von etwa 20 gr, sondern in grösseren Chargen von mehreren hundert Gramm. Für solche Zwecke fallen die zeitraubenden bakteriellen Methoden ganz ausser Betracht und es war deshalb nötig, das Verhalten des Tyrosins beim Erhitzen genau zu studieren. Meine zahlreichen, in dieser Richtung unternommenen Versuche lassen sich in zwei Gruppen trennen, nämlich in solche, die ohne und in solche, die mit wärmeübertragendem Medium ausgeführt wurden.

Versuche zur direkten Zersetzung des Tyrosins ohne Wärmeüberträger.

Die pyrogene Kohlendioxydabspaltung, die bei vielen Mono- und Dicarbonsäuren ohne besondere Mühe durch blosses Erhitzen auf mehr oder weniger hohe Temperatur vor sich geht, stösst beim Tyrosin auf erhebliche Schwierigkeiten und zwar nicht nur auf solche allgemeiner Natur, sondern auch auf solche, die dem Tyrosin im besonderen anhaften. Unter die Schwierigkeiten allgemeiner Natur fallen die Erscheinungen, die bei allen pyrogenen Zersetzungsreaktionen fester Körper auftreten und sie nie quantitativ werden lassen und die in der schlechten Wärmeleitfähigkeit lockerer, gepulverter Massen begründet sind. Will man sie umgehen, so ist man gezwungen, die betr. Substanz entweder in sehr kleinen Portionen zu verarbeiten oder ihr bei grösseren Mengen eine derartig grosse Oberfläche zu geben, dass man geradezu monströse Apparate bauen müsste, um eine möglichst gleichmässige und gleichzeitige Durchwärmung der ganzen Masse zu erzielen.

¹⁾ *G. Barger*, Soc. **95**, 1123 (1909). Ausgangsmaterial: p-Oxyphenyl-acetonitril. — *G. Barger* und *G. S. Walpole*, Soc. **95**, 1720 (1909): aus Phenyl-äthylamin und aus Anisaldehyd, bezw. aus p-Methoxy-phenylacrylsäure. — *K. W. Rosenmund*, B. **42**, 4778 (1909): aus Anisaldehyd. — *Fr. Bayer u. Co.*, Leverkusen, D. R. P. Nr. 230 043 Kl. 12 q: aus p-Methoxy-phenyl-acetaldoxim, bezw. aus p-Methoxynitrostyrol und aus p-Oxyphenyl-acetaldehyd-phenylhydrazon. — *Fr. Bayer u. Co.*, Leverkusen, D. R. P. Nr. 233 551 Kl. 12 q: aus Methyl-dihydro-p-cumarsäure und aus p-Oxyphenyl-propion-säure. — *A. G. f. Anilinfabrikation*, Berlin-Treptow, D. R. P. Nr. 234795 Kl. 12 q: aus p-Anisyl- oder p-Phenetyl-magnesiumbromid.

Eine weitere, häufig anzutreffende Unzutraglichkeit besteht darin, dass das Reaktionsprodukt gegen hohe Temperaturen empfindlich ist und selbst noch weitgehende Zersetzung erleidet. Hier kann man ev. durch Anwendung von Vakuum vorbeugen, indem man dafür Sorge trägt, dass das Reaktionsprodukt so schnell wie möglich aus den hoch erhitzten Teilen des Apparates in kältere Zonen geführt wird.

Eine dritte, für alle Aminosäuren in mehr oder weniger ausgeprägtem Masse charakteristische Gefahr liegt im Auftreten anderweitiger Zersetzungsreaktionen (Anhydridbildung, Desaminierung), deren optimales Reaktions-Temperaturintervall sehr nahe demjenigen der Decarboxylierung liegt oder es teilweise sogar überdeckt, wie dies besonders beim Tyrosin der Fall ist. Diese Klippe kann nur dadurch umgangen werden, dass man die Zersetzungsbedingungen in jedem einzelnen Falle genau studiert und bei der Reaktion selbst die für die eine oder andere Art der Zersetzung als optimal erkannte Temperatur möglichst genau innehält.

Die eben geschilderten Schwierigkeiten, wie auch die Möglichkeiten zu deren Umgehung wurden in zahlreichen und verschiedenartigen Versuchen erkannt. Alle diese Versuche hier zu schildern, würde zu wenig Interesse bieten. Es genüge der Hinweis auf den im experimentellen Teil geschilderten Apparat, mit dessen Hilfe es gelang, die Ausbeute an Tyramin und an Tyramin-Chlorhydrat bis auf 75% der Theorie zu steigern.

Versuche zur direkten Zersetzung des Tyrosins mit Wärmeüberträger.

Trotz diesem gegenüber früheren Autoren erzielten, merklichen Fortschritt befriedigte das eben erwähnte Resultat noch nicht, weil die in einem Arbeitsgange verarbeitete Menge Tyrosin nicht über 20—30 gr gesteigert werden konnte. Von der Erwägung ausgehend, dass die Ausbeute durch noch bessere Wärmeübertragung noch weiter gesteigert werden könne, wurde eine zweite Serie von Versuchen unternommen. Man findet hier und da in der Literatur Angaben, dass die pyrogene Zersetzung fester Substanzen durch das Vermischen mit Metallpulvern (Ag, Cu, Fe, etc.) wesentlich erleichtert werde. Das mag in speziellen Fällen durchaus zutreffen, aber auch diese Methode kann nicht als ideal bezeichnet werden. Eine optimale Wärmeleitung kommt erst in Flüssigkeiten oder Schmelzen zustande und es lag daher nahe, nach Stoffen zu suchen, die bei den in Betracht fallenden Temperaturen flüssig sind und demnach die Wärmeleitung übernehmen könnten. Für die Auswahl waren die folgenden Gesichtspunkte massgebend, die sich z. T. auch bei *Johnson* und *Daschavsky* (l. c.) finden:

1: Das Medium darf an der sich abspielenden Reaktion selbst nicht teilnehmen; es soll sich also weder mit dem Tyrosin noch mit dem Tyramin; noch mit sonstigen Reaktionsprodukten (H_2O , NH_3 , CO_2) verbinden, d. h. es muss möglichst indifferent sein.

2. Das Medium soll möglichst leicht und vollständig wieder von den Reaktionsprodukten abgetrennt werden können.

3. Das Medium darf sich bei ca. 280—300° nicht wesentlich verflüchtigen.

4. Das Medium soll leicht und billig zu beschaffen sein, doch spielt diese Bedingung, ähnlich wie bei der Verwendung irgendwelcher Katalysatoren, insofern eine untergeordnete Rolle, als der „Thermophor“ bei der Reaktion selbst nicht mitwirken und quantitativ zurückgewonnen werden soll.

Der Hauptforderung, an der Reaktion nicht teilzunehmen, konnten am besten die indifferenten Kohlenwasserstoffe genügen, doch wurden noch einige andere Stoffe zu den Versuchen herangezogen, für deren Auswahl die übrigen drei Forderungen richtunggebend waren. Die folgende, tabellarische Zusammenstellung zeigt die Eignung der einzelnen Wärmeüberträger:

| Substanz | Siedepunkt ° C | Schmelzpunkt ° C | Löslichkeit in Alkohol | | Beste Ausbeute an Tyramin % |
|--------------------|-------------------|---------------------|------------------------|----------|-----------------------------------|
| | | | kalt | heiss | |
| Acenaphten . . . | 279 | 95 | w. l. | l. l. | — ¹⁾ |
| Diphenylmethan . | 261—262 | 23 | l. l. | l. l. | — ¹⁾ |
| Fluoren | 293—295 | 115 | w. l. | l. l. | 96 |
| Stilben | 306—307 | 124 | w. l. | z. w. l. | — |
| Dihydro-anthracen | 315 | 108,5 | l. l. | l. l. | ähnl.w. b. Fluoren |
| Phenanthren . . . | 340 | 95—96 | z. w. l. | l. l. | 76,5 |
| Anthracen | 351 | 217 | w. l. | z. w. l. | 68 |
| Triphenylmethan | 358 | 92 | z. w. l. | l. l. | — |
| Paraffin | ca. 350 | 56—58 | s. w. l. | s. w. l. | sehr schlecht |
| Resorcin | 276,5 | 118 | l. l. | l. l. | schlecht |
| β-Naphtol | 285—286 | 122 | l. l. | l. l. | 0 ²⁾ |
| β-Naphtylamin . . | 306 | 111—112 | l. l. | l. l. | sehr schlecht |

Das Fluoren gab von allem Anfang an weitaus die besten Resultate und stellt sich in direkte Parallele zu dem von *Graziani* vorgeschlagenen Diphenylmethan. Das entstehende Tyramin löst sich in der heissen Schmelze glatt auf und kann ihr durch blosses Auskochen mit Wasser oder verdünnter Salzsäure entzogen werden. Das Fluoren ist nach dem Trocknen ohne weiteres wieder verwendungsfähig. Der etwas teure Anschaffungspreis des Fluorens spielt keine Rolle, da es bis auf ganz wenige Prozente zurückgewonnen wird. Die Verwendung von Fluoren bringt aber gegenüber dem Diphenylmethan noch einen weiteren Vorteil, der nicht zu unterschätzen ist, nämlich eine sehr beträchtliche Abkürzung der Reaktionsdauer. Es konnten Mengen bis zu 500 gr

¹⁾ *Graziani*, l. c. 97%.

²⁾ Es tritt eine noch nicht näher untersuchte starke Reaktion ein.

Tyrosin in etwa $\frac{1}{2}$ —1 Stunde vollständig decarboxyliert werden, und dies ist wegen der recht grossen Empfindlichkeit des Tyramins von ausschlaggebender Bedeutung.

Dihydro-anthracen verhielt sich ganz ähnlich, wie Fluoren, allein die etwas umständliche Herstellungsweise durch Reduktion von Anthracen mit Natrium und Amylalkohol¹⁾ hielt mich von weiteren Versuchen damit ab. Über die Eignung von Stilben und von Triphenylmethan fehlen mir leider eigene Erfahrungen, da beide Kohlenwasserstoffe während des Krieges nicht erhältlich waren.

Die mit dem Fluoren erzielten günstigen Resultate möchte ich ausdrücklich nicht etwa irgendeiner katalytischen Beeinflussung der Reaktion durch das Fluoren zuschreiben, sondern lediglich der durch die Anwendung dieses Kohlenwasserstoffes ermöglichten höheren Zersetzungstemperatur des Tyrosins.

Die Reindarstellung des bei dieser Reaktion entstehenden Tyramins und seines Chlorhydrates ist keine leichte Aufgabe, doch gelang auch die Lösung dieses Problems in befriedigender Weise.

Die beim Tyrosin gemachten Erfahrungen wurden noch auf einige andere Aminosäuren übertragen. Besondere Erwähnung verdienen die Versuche mit Leucin. Es gelang, die Produkte der pyrogenen Zersetzung des Leucins fast vollständig zu fassen und zu charakterisieren und die Reaktion durch die Verwendung von Fluoren quantitativ im Sinne der Decarboxylierung zu leiten.

Schon *Schwanert*²⁾ erhielt das Isoamylamin bei der trockenen Destillation des Leucins neben einigen anderen Produkten, über deren Art und Menge er sich indessen ausschweigt. Auch *Limpricht*³⁾ und *Anderson*⁴⁾ erhielten Isoamylamin bei der Destillation von Knochen. Es existiert ferner ein Patent, das die trockene Destillation des rohen Leucins im Vakuum schützt⁵⁾.

Meine vielfach variierten Versuche ergaben vor allem, dass beim Erhitzen von Leucin für sich im Vakuum, unter gewöhnlichem Druck oder auch im Autoklaven, nicht nur Isoamylamin entsteht, sondern daneben in mehr oder weniger grosser Menge durch Wasserabspaltung Leucinimid, ferner auf nicht näher aufgeklärte Weise Isobutyleyanid (Valeronitril) neben wenig stickstofffreien Produkten. Ähnliche Resultate wurden auch erhalten beim Zusatz von Eisenfeile, von Baryt oder ähnlichen Substanzen. Die Ausbeute an Isoamylamin stieg aber mit einem Schlage auf 97%, als in Anlehnung an die Versuche mit dem Tyrosin Fluoren als Thermophor verwendet wurde. Die Versuche verliefen so

¹⁾ *E. Bamberger und Lodter*, B. **20**, 3075 (1887).

²⁾ *Schwanert*, A. **102**, 225 (1857).

³⁾ *Limpricht*, A. **101**, 296 (1857).

⁴⁾ *Anderson*, A. **105**, 335 (1858).

⁵⁾ Chemische Werke Dr. *Byk*, D. R. P. Nr. 193 166 Kl. 12 q; C. **1908**, I, 1002.

glatt, dass diese Methode in einem speziellen Falle zur fast quantitativen Bestimmung von Leucin im Gemisch mit andern Substanzen dienen konnte.

Experimenteller Teil.

1. Direkte Zersetzung von Tyrosin ohne Wärmeüberträger.

Vielfach variierte Vorversuche ergaben, dass man Tyrosin am besten decarboxylieren kann, wenn man es in kleinen Mengen auf eine Heizplatte aufträgt, die auf die Zersetzungstemperatur erhitzt ist und dass man, um das gebildete Tyramin rasch wegzubringen, vorteilhaft im Vakuum arbeitet. Nach mehrfachen Abänderungen wurde ein Apparat konstruiert, der diesen Anforderungen entsprach und dessen Wirkungsweise durch die etwas schematisierte Figur 1 erkennbar gemacht ist:

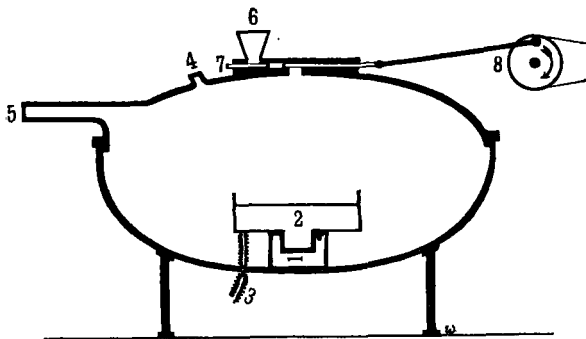


Fig. 1.

In einem schalenartigen Gefäss aus Gusseisen, das auf 4 Füßen ruht, befindet sich auf einem Block aus Isoliermasse (1) der Heitzisch (2). Er kann elektrisch auf beliebige Temperaturen bis gegen 500° erhitzt werden. Die Einführung der elektrischen Drähte erfolgt durch den Boden des Gefässes bei (3). Die Temperatur wird durch auf der Abbildung nicht dargestellte Vorschaltwiderstände reguliert. Auf dem Heitzisch liegt ein ebenfalls nicht eingezeichnetes Thermoelement aus Platin-Platiniridium, das durch den Deckel bei (4) eingeführt wird. Die Höhe der Temperatur wird auf einem mit Temperaturskala versehenen Millivoltmeter abgelesen. Der gusseiserne Deckel ist auf das untere Gefäss möglichst plan aufgeschliffen; luftdichter Abschluss wird durch Dazwischenlegen eines Ringes aus Gummiplatte erzielt. Der Tubus (5) dient zur Verbindung des Apparates mit den Vorlagen und mit der Maschinenpumpe. In den Einwurftrichter (6) werden Tyrosinpastillen von ca. 0,1—0,2 gr Gewicht eingefüllt, die von dem Schieber (7) erfasst und zu der zentralen Einwurfsöffnung befördert werden, von wo sie auf den Heitzisch herunterfallen. Der Schieber wird durch den Exzenter (8) hin und her bewegt. Die Kühlung der

Aussenwände erreicht man durch Einstellen des ganzen Apparates in ein grosses Wassergefäss und durch Berieseln des Deckels mit kaltem Wasser.

Als Vorlagen dienten ursprünglich Waschflaschen, dann Saugflaschen, schliesslich besonders konstruierte Apparate, die aber zu beschreiben hier zu wenig Interesse bietet. Es zeigten sich bei verschiedenen Versuchen starke Sublimationserscheinungen, wodurch die Verbindungen zur Pumpe verstopft wurden, so dass schliesslich das entweichende Tyramin durch verdünnte Salzsäure aufgefangen und gelöst wurde.

Aus den Dutzenden von Versuchen sei nur einer herausgegriffen, der mittleren Erfolg hatte. Nach dem Ingangsetzen der äusseren Kühlung wurde der Heitzisch auf 300—310° angeheizt, zwei Saugflaschen mit 2-n. Salzsäure angebracht, mit der Pumpe verbunden und evakuiert. Nun wurden innerhalb 30 Minuten 30 gr Tyrosin in Pastillenform eingeworfen und die Temperatur wurde noch langsam bis gegen 340° gesteigert. Es wurde dann noch eine halbe Stunde erhitzt und hierauf der Versuch abgebrochen. Die Wände des Reaktionsgefässes waren mit einem flaumartigen, schwach gelblich gefärbten Sublimat bedeckt, zum Teil fanden sich prachtvolle Krystallnadeln von Tyramin. Der Heitzisch war von einer kohligen Masse bedeckt. Je mehr Tyrosin eingeworfen wurde, um so dicker wurde die Kohlenschicht und um so kleiner wurde die Ausbeute, weil die Wärmezufuhr und -verteilung durch die kohlige, blasige Masse stark behindert wurde. Die Aufarbeitung des Versuches ergab:

| | |
|--------------------------------------|------------------|
| Tyrosin angewandt | 30 gr |
| Tyrosin zurückgewonnen | 9 gr |
| Kohlige Rückstände | 2,6 gr |
| Tyramin als Chlorhydrat | 13,63 gr |
| Ausbeute aus 21 gr Tyrosin | 68% der Theorie. |

Die Ausbeute konnte in einigen Fällen bis auf 75% gesteigert werden, nie aber höher. Dieser Umstand und die Tatsache, dass nach einer Portion von 30 gr Tyrosin die Leistungsfähigkeit des Apparates erschöpft war, liessen es geraten erscheinen, die Decarboxylierung auf anderem Wege zu versuchen.

2. Zersetzung von Tyrosin mit Wärmeüberträger.

Für die Auswahl des Thermophors waren die im einleitenden Teil angegebenen Richtlinien massgebend. Auch hier wurden Dutzende von Versuchen nicht nur mit den einzelnen Wärmeüberträgern, sondern auch mit den verschiedensten Apparaten vorgenommen. Der Kürze halber sei darauf nicht näher eingetreten, sondern nur die Versuche mit Fluoren und mit der letzten Versuchsanordnung geschildert. Vorversuche hatten ergeben, dass das Arbeiten mit Fluoren in offenen Apparaten wegen der starken Sublimationstendenz desselben äusserst unangenehm ist. Es wurde deshalb ein geschlossener Apparat (s. Figur 2) konstruiert, der gleichzeitig mit einem Rückflusskühler versehen war.

Der Mantel des Kühlers wurde mit überhitztem Dampf durchströmt, um hinaufsublimierendes Fluoren zum Schmelzen und Abfließen zu bringen. Gleichzeitig wurde ein energisch wirkender, mit Turbine angetriebener Rührer angebracht und durch eine im massiven Deckel des Apparates befindliche Quecksilberrinne luftdicht abgeschlossen. Im Deckel befand sich ferner eine Öffnung für das in die Schmelze eintauchende Thermometer und der mit Korkstopfen verschlossene Einfülltrichter, der zum portionsweisen Eintragen des Tyrosins in die Fluorenschmelze diente. Das eigentliche Reaktionsgefäß bestand aus einem ziemlich schweren, eisernen Topf von 2,5—3 Liter Inhalt, auf den der überlappende, massive Deckel möglichst luftdicht aufgepasst war.

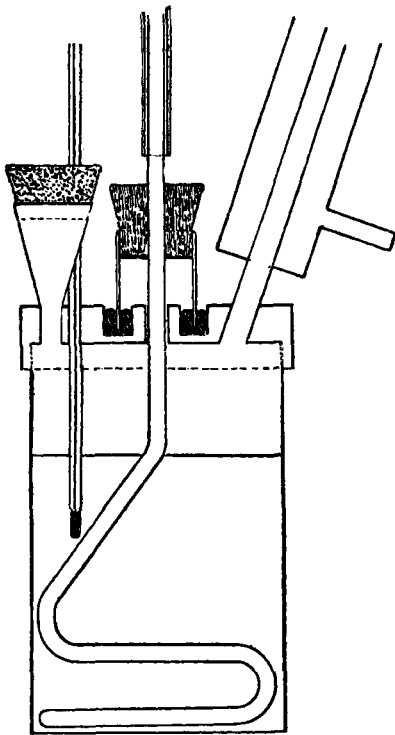


Fig. 2.

Die ganze Versuchsanordnung ist aus der beigegebenen Abbildung leicht zu ersehen. Der eiserne Topf ruhte auf einem soliden Dreifuss und wurde mit Hilfe eines Teclu-Brenners mit Leichtigkeit angeheizt. Auf der Zeichnung sind die Führungsrolle des Rührers, die Turbine und der Dampfüberhitzer weggelassen.

Vorversuche hatten gezeigt, dass die Ausbeute bei Anwendung von Glas- oder Porzellangefäßen sehr gut ist. Bei Verwendung des eisernen Gefäßes zeigte sich aber ein beträchtliches Absinken der Ausbeutewerte. Es wurde angenommen, dass dies auf die Gegenwart von Eisen zurückzuführen ist, das als Oxydations-Katalysator wirkt und dadurch die Ausbeute an dem gegen Sauerstoff recht empfindlichen Tyramin wesentlich herabdrückt. Diesem Übelstand wurde dadurch begegnet, dass der ganze Topf samt Deckel innen völlig mit Aluminium überzogen wurde, was

sich mit Hilfe einer *Schoop'schen* Metallisierpistole leicht bewerkstelligen liess. Man könnte wohl gerade so gut Zinn, Zink oder ähnliche indifferente Metalle als Schutzüberzug verwenden.

Im allgemeinen wurde so vorgegangen, dass in dem eisernen Topf ungefähr die 3- bis 4fache Menge Fluoren des zur Reaktion kommenden Tyrosins (z. B. 1200—1500 gr Fluoren auf 400—500 gr Tyrosin) auf eine Temperatur von 280—290° erhitzt wurden. Dann wurde mit dem Eintragen des Tyrosins begonnen und die Schnelligkeit so reguliert,

dass minütlich etwa 10 gr Tyrosin unter Lüften des Korkverschlusses durch die Einwurfsöffnung in die Schmelze gegeben wurden. Nachdem alles Tyrosin eingetragen war, wurde unter Rühren noch etwa 5—10 Minuten weiter erhitzt, um die Reaktion zu Ende zu bringen, dann bis gegen den Erstarrungspunkt des Fluorens abgekühlt und die Schmelze auf Kupferblech ausgegossen. Die Schmelze war in der Regel gelbbraun gefärbt und, abgesehen von harzigen oder kohligen Beimengungen, fast völlig klar. Nach dem völligen Erstarren und Pulverisieren wurde die Schmelze mit dem mehrfachen Volumen Wasser oder auch mit verdünnter Salzsäure 2—3 mal ausgekocht, abgenutscht und mit siedendem Wasser nachgewaschen.

Das verwendete Tyrosin entstammte der Hydrolyse von Eiweisskörpern (z. B. von Casein) und wurde gewöhnlich nur von den größten Verunreinigungen durch einmaliges Umkrystallisieren aus kochendem Wasser befreit. Die Ausbeuten betragen bei Verwendung von reinem Tyrosin stets etwa 90% und konnten bei sorgfältigem Arbeiten bis auf 96% der Theorie gesteigert werden.

Das Fluoren war nach dem Trocknen wieder gebrauchsfertig; es wurde frühestens nach drei- bis viermaligem Gebrauch durch Umkrystallisieren aus siedendem Alkohol wieder gereinigt. Die Verluste an Fluoren waren gering und betragen in der Regel nicht mehr als etwa 3% der angewendeten Menge.

3. Reinigung des Tyramins bzw. seines Chlorhydrats.

Die Reinigung der Rohprodukte in beiden Formen ist nicht einfach. Sie ist besonders dadurch erschwert, dass die Produkte in unreinem Zustand sehr leicht zur Verharzung neigen oder auch sonstige Veränderungen erleiden.

Die schwach salzsauren Lösungen werden beispielsweise nach dem Abfiltrieren aller festen Bestandteile und Harze auf dem Wasserbad oder im Vakuum eingedampft und durch Umkrystallisieren gereinigt. Es wurden verschiedene Lösungsmittel auf ihre Eignung untersucht und folgendes festgestellt:

| Lösungsmittel | Löslichkeit | | Eignung |
|-----------------------|---------------|---------------|---------|
| | kalt | heiss | |
| Wasser | sehr gut | sehr gut | — |
| Alkohol | sehr gut | sehr gut | — |
| Holzgeist | gut | gut | — |
| Isobutylalkohol . . | schlecht | schlecht | — |
| Chloroform | ziemlich gut | ziemlich gut | — |
| Aceton | sehr schlecht | sehr schlecht | — |
| Essigester | schlecht | schlecht | — |
| Ameisensäure | sehr gut | sehr gut | — |
| Eisessig | sehr schlecht | ca. 1 : 10 | + |
| Salzsäure konz. . . . | sehr schlecht | gut | + |
| Kochsalzlösg. konz. | sehr schlecht | ca. 1 : 4 | + |

Es zeigte sich, dass sich nur sehr wenige Lösungsmittel zum Reinigen des rohen Chlorhydrates eignen und auch diese sind nicht durchweg als gut zu bezeichnen. Aus Eisessig und aus konz. Salzsäure krystallisiert das Chlorhydrat in prachtvollen Nadeln aus, die aber nur schwer vom anhaftenden Lösungsmittel befreit werden können¹⁾, dabei ihr schönes Aussehen verlieren und sich meist dunkel färben. Am besten hat sich konzentrierte Kochsalzlösung für die Reinigung bewährt. Man stellt sich eine Kochsalzlösung her, die 500 gr Kochsalz und 1750 gr Wasser enthält. Von dieser Lösung braucht es bei Siedehitze (ca. 109°) 3,75 Gewichtsteile, um 1 Gewichtsteil Chlorhydrat zu lösen. Beim Erkalten scheidet sich die Hauptmenge des Chlorhydrats in Form kleiner Nadeln aus; beim Eindampfen der Mutterlauge wird fast der ganze Rest gewonnen. Das Lösungsmittel wird durch möglichst wenig destilliertes Wasser entfernt, man muss aber die Krystalle vorher schön sehr gut absaugen und abpressen, um Verluste nach Möglichkeit zu vermeiden.

Das so gereinigte Produkt kann noch weiter gereinigt werden, wenn man es jetzt in möglichst wenig heissem Alkohol aufnimmt und nach dem Filtrieren bis zur beginnenden Trübung mit Äther versetzt. Das trockene, reine Tyramin-chlorhydrat schmilzt ohne Zersetzung bei 271—272° (korr.)²⁾.

Die Gewinnung von freiem Tyramin aus der Fluorenschmelze ist relativ einfach. Zu diesem Zwecke wurde die pulverisierte Schmelze mit der 3- bis 4fachen Menge destillierten Wassers 2—3mal ausgekocht und jedesmal abfiltriert, abgepresst und mit kochendem Wasser nachgewaschen, bis das ablaufende Waschwasser nur noch undeutliche *Millon'sche* Reaktion zeigte. Beim Erkalten und beim Eindampfen der ziemlich grossen Flüssigkeitsmengen scheiden sich immer wieder Harzmassen aus, deren Bildung man durch Arbeiten im sauerstofffreien Vakuum (Kapillare mit dem Wasserstoff-Kipp verbunden) hintanhalten kann. Man erhält so reichliche Portionen von bräunlichen Krystallen des freien Tyramins, die immer noch mit etwas Harz verunreinigt sind und sich klebrig anfühlen. Die letzte Reinigung erfolgt durch Umkrystallisieren aus heissem Alkohol oder durch Vakuumdestillation oder beides zusammen.

Die direkte Gewinnung von freiem Tyramin aus der Fluorenschmelze ist seiner Darstellung aus dem Chlorhydrat bei weitem vorzuziehen. Die Umwandlung des Chlorhydrats in die freie Base wollte zuerst überhaupt nicht, später nur schwer gelingen, bis das Problem durch Einschlagen eines kleinen Umwegs relativ einfach gelöst werden konnte.

¹⁾ Diese Schwierigkeit könnte heute durch Anwendung der neuen Jenaer Glasnutschen leicht überwunden werden.

²⁾ Die höchsten in der Literatur angegebenen Schmelzpunkte bewegen sich zwischen 268° und 270°; s. z. B. *Sasaki*, *Bioch. Z.* **59**, 429 (1914); *Rosenthaler*, Nachweis organischer Verbindungen etc.

Zu diesem Zwecke wurde eine konzentrierte, wässrige Lösung des nicht völlig gereinigten Tyramin-chlorhydrats mit der berechneten Menge einer konzentrierten Natriumsulfitlösung versetzt und im Vakuum eingengt. Die Flüssigkeit schied schon nach kurzer Zeit Krystalle aus, deren Menge rasch zunahm. Sie wurden durch Absaugen von der Mutterlauge befreit; diese lieferte bei weiterem Eindampfen zuerst im Vakuum, nachher unter gewöhnlichem Druck auch den Rest des Tyramin-sulfits in Form prachtvoll krystallisierender, blendend weisser Nadelchen, die nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol-Äther bei 297 -298° (korr.) schmolzen.

Zur Gewinnung der freien Base wurde die Sulfitverbindung in möglichst wenig heissem Wasser gelöst und mit der berechneten Menge konzentrierter Sodalösung versetzt. Die Abscheidung von schwach bräunlichem p-Oxyphenyl-äthylamin begann sehr rasch. Es wurde nach dem Erkalten abgesaugt und die Mutterlauge weiter konzentriert. Die letzten, kochsalz- und natriumsulfit haltigen Krystallfraktionen wurden zusammen mit dem Mutterlaugenrückstand im Heiss-Soxhlet mit absolutem Alkohol extrahiert und so das Tyramin quantitativ erhalten.

Zur völligen Reinigung des Tyramins wurden verschiedene Wege eingeschlagen. Die Vakuumsublimation lieferte auch aus sehr unreinem Material reines Tyramin in prachtvollen Krystallen vom Smp. 165°. Allein sie erfordert genaue Innehaltung von Temperatur und Druck und verläuft ausserdem so langsam, dass sie für die Verarbeitung grösserer Mengen nicht in Frage kommt.

In zweiter Linie wurde die Methode des Umkrystallisierens versucht. Obschon sich sowohl Wasser, wie Weingeist recht gut als Lösungsmittel eignen, wurden doch noch eine Reihe anderer Solventien auf ihre Anwendbarkeit untersucht:

| Lösungsmittel | Löslichkeit | | Eignung | Bemerkungen |
|---------------|----------------|-----------------|---------|--------------------------------------|
| | kalt | heiss | | |
| Wasser . . . | schlecht | ziemlich gut | + | sternförmig gruppierte Nadeln |
| Äthylalkohol | ca. 1 : 20 | ca. 1 : 8 | + | schief abgeschnitt. Prismen |
| Benzol . . . | schlecht | ziemlich gut | + | |
| Toluol . . . | schlecht | ziemlich gut | + | |
| Xylol . . . | fast unlöslich | zieml. schlecht | + | hexagonale Blättch. |
| Cumol . . . | sehr gut | sehr gut | — | |
| Anilin . . . | sehr gut | spielend | — | eignet sich nach Zusatz von Xylol |
| Pyridin . . | sehr gut | spielend | — | |
| Äther . . . | schlecht | schlecht | — | |
| Anisol . . . | ziemlich gut | spielend | + | prachtvolle, farblose Nadeln |

Die Schwierigkeit des Umkrystallisierens besteht darin, dass es mit dieser Methode fast nicht gelingt, auch die Färbung des Tyramins wegzubringen. Zusatz von Tierkohle nützt gar nichts, sondern verschlimmert eher, weil dadurch die Oxydation des Tyramins begünstigt wird. Die schönsten Krystalle erhält man aus Anisol, da aber dieses Lösungsmittel nicht immer zur Hand ist, wird man zum Alkohol greifen, der ev. im Gemisch mit Wasser sich besonders gut zum Raffinieren des aus der Sulfitverbindung gewonnenen Tyramins eignet.

Die dritte Methode zur Reinigung des Tyramins besteht darin, dass man es in möglichst gutem Vakuum destilliert. Zur Destillation kann man direkt die aus der Fluorenschmelze mit Wasser extrahierte, gründlich getrocknete Rohbase verwenden. Der hohe Smp. des Tyramins (164—165°) ist zwar etwas unbequem, man kann diese Schwierigkeit aber dadurch überwinden, dass man dem Destillationsgefäß eine geeignete Form gibt. (s. Figur 3).

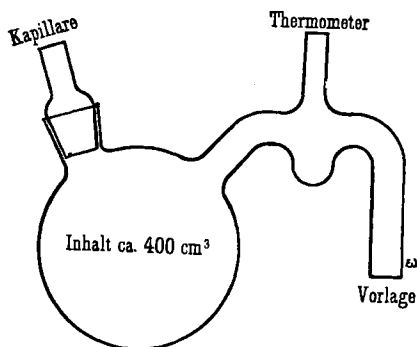


Fig. 3.

Der Kolben wird so gefüllt, dass man die feste, pulverisierte Base einfüllt, vorsichtig zusammenschmilzt, wieder feste Base einfüllt, schmilzt, usw., bis er zu zwei Dritteln voll ist. Die obern Partien werden gegen Wärmeverlust geschützt, der Kolben in ein Öl- oder Metallbad eingetaucht, mit den Vorlagen verbunden und sorgfältig evakuiert. Erst dann wird die Temperatur des Bades gesteigert, bis der Siedepunkt des Tyramins erreicht ist. Der eigentlichen Destillation geht stets eine ziemlich starke Sublimation voraus, die auch während der Destillation nicht aufhört. Bei verschiedenen Destillationen wurden folgende Siedepunkte notiert:

| Siedepunkt | Druck | Badtemperatur |
|----------------|--------|---------------|
| 205—207° | 25 mm | 250—270° |
| 201—205° korr. | 16 mm | 220° |
| 195° | 13 mm | 205—210° |
| 175—176° korr. | 4—5 mm | 237° |
| 165—167° korr. | 2 mm | 220° |

} Gaede-Pumpe

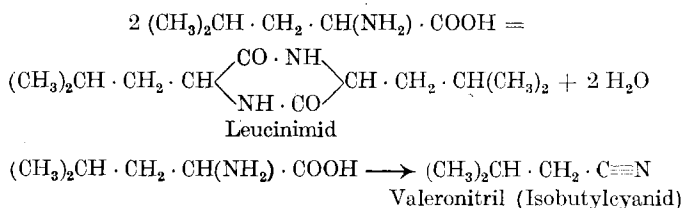
Man destilliert am besten nicht ganz bis zum Schluss, weil man sonst zu stark überhitzen müsste. Die Destillationsrückstände werden bis zur nächsten Destillation im Kolben belassen.

Das Tyramin findet sich in der Vorlage als völlig farblose, krystallinische Masse, die den ganz scharfen Smp. 164,0—164,5° (korr.) aufweist und völlig rein ist.

4. Decarboxylierung von Leucin.

Das zu den Versuchen verwendete Leucin war bei der Hydrolyse verschiedener Eiweisskörper erhalten worden, es drehte links und enthielt, da es nicht besonders gereinigt war, natürlich auch Spuren von Isoleucin. *Graziani* (l. c.) beschäftigte sich ebenfalls mit diesem Prozess, verwendete aber synthetisches d,l-Leucin und zwar in Mengen von höchstens 1 gr. Er ging hauptsächlich darauf aus, das Cycloleucyl-leucin (Leucinimid) zu erhalten, was ihm in Anlehnung an Versuche von *Maillard*¹⁾ bei Verwendung von Glycerin als Vehikel gelang. Bei Verwendung von Diphenylmethan als Wärmeüberträger erhielt er je nach der Höhe der Reaktionstemperatur Ausbeuten von 0—94,5% Isoamylamin. Von der Bildung von Nebenprodukten erwähnt *Graziani* eigentlich nichts, er gibt bloss an, dass bei sehr hohen Temperaturen Ammoniak abgespalten werde.

Bei meinen in grösserem Masstabe durchgeführten Versuchen zeigte sich, dass sich das Leucin noch viel leichter als das Tyrosin im gewünschten Sinne der Kohlendioxidabspaltung zersetzt, dass aber unter gewissen Umständen sehr leicht Nebenreaktionen eintreten können. Neben kleinen Mengen stickstofffreier Substanzen, die nicht identifiziert wurden, traten hauptsächlich Leucinimid und Valeronitril auf:



Diese Nebenprodukte traten insbesondere auf, wenn Leucin für sich oder in Form seines Bariumsalzes oder gemischt mit Eisenfeile auf freier Flamme, wie im Metallbad, im Vakuum, unter gewöhnlichem Druck oder endlich im Autoklaven erhitzt wurde. Es sei nur einer der vielen Versuche wiedergegeben:

28 gr fein gepulvertes, trockenes Leucin wurden in einer Retorte von etwa 150 cm³ Inhalt im Metallbad erhitzt. Die Retorte war mit einem Vorstoss verbunden, der seinerseits in eine Vorlage mit ver-

¹⁾ *L. C. Maillard*, Genèse des matières protéiques et des matières humiques etc. Paris, *Masson et Cie.*, éditeurs, 1913.

dünnter Salzsäure tauchte. Bei einer Badtemperatur von 230° begann die Kohlendioxydabspaltung und bei 260° entwickelten sich weisse Dämpfe, die sich in den kälteren Teilen der Retorte und des Vorstosses als ölige Streifen herabzogen, stark ammoniakalisch rochen, begierig Kohlendioxyd absorbierten und meist schon vor Erreichen der Vorlage zu einer blättrigen Krystallmasse von Isoamylamin-carbonat erstarrten. Bei einer Badtemperatur von 280—290° wurde die Zersetzung sehr lebhaft, die Temperatur im Innern der Retorte schwankte zwischen 230—250°. Das Erhitzen wurde bis zur Beendigung der Gasentwicklung fortgesetzt und der Versuch dann abgebrochen. In der Retorte blieb ein bräunliches, rasch erstarrendes Öl zurück, der obere Teil war mit einem gelblichen Sublimat aus unverändertem Leucin bedeckt, der Hals und der Vorstoss waren erfüllt von Isoamylamin-carbonat und in der Vorlage befand sich neben gelöstem Isoamylamin-chlorhydrat ein gelbliches, in Wasser und Salzsäure unlösliches, leichtes Öl.

Die Retorte und der Vorstoss wurden mit verdünnter Salzsäure ausgewaschen, welche das unveränderte Leucin und das Isoamylamin-carbonat aufnahm. Das in der Retorte zurückgebliebene, krystallin erstarrte Öl wurde mit viel heissem Alkohol herausgelöst. Die alkoholische Lösung schied beim Erkalten eine reichliche Menge mikroskopischer Krystallnadeln aus, deren Menge beim Eindampfen der Mutterlaugen noch erhöht wurde. Der Schmelzpunkt der auf Ton abgepressten Krystalle lag bei 268° (unkorr.). Sie waren schwer löslich in Wasser, etwas leichter löslich in Methyl- und Äthyl-alkohol, leicht löslich in Eisessig. Es lag somit Leucinimid vor.

Die salzsaure Lösung aus der Retorte und der Vorlage samt Vorstoss wurde mehrmals mit Äther ausgezogen und so von dem darauf schwimmenden Öl befreit. Die über Calciumchlorid getrocknete ätherische Lösung hinterliess nach dem Abdampfen des Äthers ein unangenehm stechend riechendes Öl, das unter gewöhnlichem Druck destilliert wurde. Fast die ganze Menge ging unter 720 mm Druck zwischen 127,2—127,4° (korr.) über. Das jetzt farblose Öl löste sich nicht in Wasser oder Säuren, dagegen war es spielend bis leicht in allen gewöhnlichen, organischen Solventien löslich. Es war gesättigt gegenüber Brom- und Permanganat-Eisessiglösung, reagierte völlig neutral, war aber stickstoffhaltig. Der relativ hohe Siedepunkt und die Dichte $D_{40}^{20} = 0,794$ wiesen darauf hin, dass Isobutylycyanid vorlag. Diese Ansicht wurde durch einen Reduktionsversuch mit Natrium und Alkohol bestätigt. Die alkalische Reduktionsflüssigkeit wurde mit Wasserdampf in eine Vorlage mit verdünnter Salzsäure getrieben, und das salzsaure Destillat bis zur beginnenden Krystallisation eingengt. Es resultierten die bekannten Krystalle des Isoamylamin-chlorhydrats, die in Mischprobe mit synthetischem Isoamylamin-chlorhydrat keine Depression des Schmelzpunkts zeigten.

Die übriggebliebene salzsaure Lösung wurde eingengt und vom ausgeschiedenen, unveränderten Leucin abfiltriert. Sie wurde dann mit Äther überschichtet, stark alkalisch gemacht und mehrmals mit Äther ausgezogen. Die ätherische Lösung wurde über Ätznatron getrocknet, eingedunstet und der Rückstand unter 723 mm Druck destilliert. Nach Abtrennung eines reichlichen Vorlaufes ging die Hauptmenge zwischen 95—100° über. Der Vorlauf und der Destillationsrückstand wurden mit verdünnter Salzsäure aufgenommen und ergaben ein rohes Isoamylamin-chlorhydrat vom Smp. 218—220° (unkorr.). Die Ausbeuten waren folgende:

Angewandt: 28 gr Leucin.

Erhalten:

| | in Gramm | in Prozent |
|--|----------|------------|
| unverändertes Leucin . . | 0,5 | 1,8 |
| freies Isoamylamin . . . | 6,15 | 67,1 |
| Isoamylamin-chlorhydrat . | 9 | |
| Isobutylcyanid | 2 | 11,3 |
| Leucinimid | 2,3 | 9,5 |
| N-freie Substanzen und Verluste | | 10,3 |
| | | <u>100</u> |

Die Ausbeuten an Isoamylamin wurden fast quantitativ, als das Leucin im Gemisch mit Fluoren, das wie beim Tyrosin als Wärmeüberträger wirkte, destilliert wurde. So wurden z. B. 15 gr Leucin in eine gläserne Retorte eingetragen, in der sich 45 gr auf 120° erhitztes, also gerade geschmolzenes Fluoren befanden. Die übrige Versuchsanordnung war gleich, wie die oben geschilderte. Bei einer Temperatur von 180° (Badtemp. 240—260°) wurde die Kohlendioxidabspaltung, die schon vorher eingesetzt hatte, sehr stark und sie wurde noch intensiver, als die Temperatur der Schmelze auf 200 bis gegen 235° erhöht wurde. Das entstehende Isoamylamin destillierte durch den Vorstoss ab, z. T. verwandelte es sich in Carbonat. Die Reaktion war nach kurzer Zeit (10 Minuten) beendet. Es wurde abgekühlt und kurz vor dem Erstarren der Schmelze auf ein Blech ausgegossen. Die fein pulverisierte Schmelze, die Retorte und der Vorstoss wurden mit verdünnter Salzsäure und Wasser mehrmals ausgewaschen und vom Fluoren abfiltriert. Die Verluste an Fluoren betragen höchstens 4—5 % der angewandten Menge. Die salzsauren Lösungen wurden bis zur Krystallisation eingedampft. Das Isoamylamin-chlorhydrat schied sich in Form schöner, farbloser Nadeln oder fettartiger Krystallblätter ab, die mit wenig Wasser gewaschen und auf Ton abgepresst den Smp. 220° zeigten. Die Mutterlauge lieferte beim Eindampfen weitere Mengen,

im ganzen wurden 15,8 gr Chlorhydrat erhalten, entsprechend 97% der Theorie. Durch Umkrystallisieren aus Alkohol + Äther wurde das Salz völlig rein erhalten. Es zeigte im Polarisationsapparat keine Drehung, woraus hervorgeht, dass das angewandte Leucin nur spureweise Isoleucin enthalten haben kann. Aus dem Chlorhydrat kann durch Versetzen mit Natronlauge das freie Amin erhalten werden; es ist nach einmaliger Destillation völlig rein.

Die Bildung von unerwünschten Nebenprodukten war bei dieser Art der pyrogenen Zersetzung auf ein Minimum zurückgedrängt, Isobutylcyanid machte sich höchstens durch seinen charakteristischen Geruch bemerkbar. Der glatte Verlauf der Reaktion wird es ohne weiteres erlauben, sie in grossem Masstabe zu wiederholen.

Zürich, Chemisches Laboratorium der Universität.

Untersuchungen in der Phenylalanin-Reihe VII.

Synthese des 1-3,4,5-Trioxo-phenylalanins

von Ernst Waser, A. Labouchère und H. Sommer.

(17. IX. 25.)

Analog der von *E. Waser* und *M. Lewandowski*¹⁾ durchgeführten Synthese des 1-3,4-Dioxy-phenylalanins aus 1-Tyrosin gelingt es, auch das, vom Pyrogallol sich ableitende, optisch aktive 3,4,5-Trioxo-phenylalanin durch Einführung von zwei weiteren Hydroxylgruppen in den aromatischen Kern des Tyrosins zu erhalten. Die Synthese dieses Körpers, die wir namentlich im Hinblick auf die interessanten Untersuchungen von *Br. Bloch*²⁾ unternommen hatten, wurde schon 1921 in kurzen Zügen veröffentlicht³⁾. Es gelang damals aber nicht, das gegen Sauerstoff äusserst empfindliche Produkt in fester Form zu isolieren und rein darzustellen. Die kürzlich von *Fr. Schaaf* und *A. Labouchère*⁴⁾ angegebene neue Synthese der racemischen Trioxo-phenylalanine veranlasste uns, die liegengebliebene Arbeit aufs neue aufzunehmen und wenigstens bis zur Isolierung der festen Trioxo-aminosäure zu führen.

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

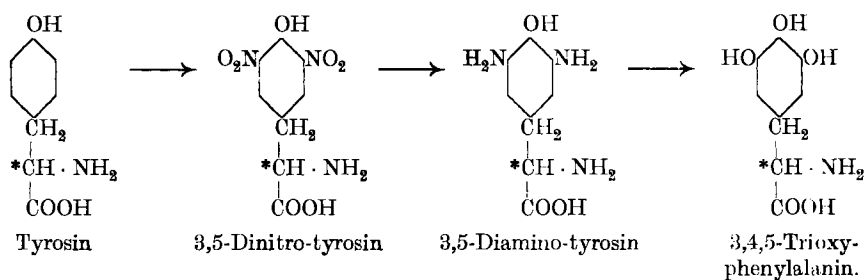
²⁾ *Br. Bloch*, *Z. physiol. Ch.* **98**, 226 (1917) etc.

³⁾ *E. Waser*, *Verh. Schweiz. Naturf. Ges.* **1921**, II, 117.

⁴⁾ *Fr. Schaaf* und *A. Labouchère*, *Helv.* **7**, 357 (1924).

Als Ausgangsmaterial diente das nach einer von uns modifizierten Methode von *T. B. Johnson* und *E. F. Kohmann*¹⁾ leicht erhältliche, optisch aktive Dinitro-tyrosin. Es lässt sich durch Zinn und Salzsäure oder durch Wasserstoff unter Mitwirkung von Platin als Katalysator zu dem noch unbekanntem 3,5-Diamino-tyrosin reduzieren, wobei der letztern Methode bei weitem der Vorzug zu geben ist, weil sie sofort ein reines und spontan krystallisierendes Salz des Diamino-tyrosins liefert.

Die Tetrazotierung des Diamino-tyrosins mit Schwefelsäure und Bariumnitrit lässt sich leicht bewerkstelligen und auch die Abspaltung des Stickstoffs beim Einlaufen der Tetrazolösung in siedende; konzentrierte Kupfersulfatlösung verläuft sehr glatt. Die Synthese durchläuft folgende Stadien:



Die Befreiung der Lösung von den darin enthaltenen Kupfer-, Barium- und Sulfat-ionen vollzieht sich nach den beim 3,4-Dioxyphenylalanin angegebenen Methoden durch Einleiten von Schwefelwasserstoff, Zusätze von Bariumhydroxyd, bezw. Bariumcarbonat und Filtration. Dabei zeigt sich allerdings, dass die Sulfid- und Sulfatniederschläge ziemlich beträchtliche Mengen des Trioxyphenylalanins mit sich reissen, die schwer zurückzugewinnen sind, so dass die Ausbeute an freier Aminosäure darunter leidet. Die letzten Operationen mit der freien Aminosäure müssen in indifferenten (N_2 oder CO_2) Atmosphäre ausgeführt werden, da sonst unfehlbar Oxydation zu schmierigen und harzigen Produkten eintritt, mit denen nichts mehr anzufangen ist.

Experimenteller Teil.

1. 1-3,5-Dinitro-tyrosin.

Zur Darstellung dieses Körpers befolgten wir zuerst die Vorschrift von *Johnson* und *Kohmann* (l. c.), die wir aber u. a. in der Weise abänderten, dass wir gleich von Anfang an mit viel grösseren Mengen Tyrosin arbeiteten. Die genannten Autoren empfehlen, die in Arbeit

¹⁾ *T. B. Johnson* und *E. F. Kohmann*, *Am. Soc.* **37**, 1870 (1915).

genommenen Mengen Tyrosin nicht über 2 gr zu steigern; wir fanden, dass auch die fünffache Menge in einem Arbeitsgange nitriert werden kann, ohne dass die Ausbeute merklich sinkt. Später fanden wir ein noch bequemes und gleichzeitig ergiebigeres Verfahren, das ausserdem die lästigen und voluminösen Bariumsulfatniederschläge vermeidet. Im folgenden sind beide Vorschriften wiedergegeben.

1. Verfahren (modifiziert nach *Johnson* und *Kohmann*).

Wir stellten ein Gemisch von 550 gr reiner konz. Schwefelsäure und 75 gr 60-proz. Salpetersäure her. 70,5 cm³ davon wurden in einer Kältemischung auf 0° abgekühlt und 10 gr fein zerriebenes und gesiebtes, reines Tyrosin im Verlaufe einer halben Stunde mit einem wirksamen Rührer so eingerührt, dass die Temperatur nicht über 10° stieg. Sobald alles Tyrosin eingetragen war, wurde noch 5 Minuten weiter gerührt und dann die dicke, braune Flüssigkeit in 500 cm³ Wasser gegossen.

Dieser Versuch wurde 5 mal wiederholt und die so erhaltenen Flüssigkeiten vereinigt. Es wurde dann eine Lösung von 1500 gr Bariumhydroxyd in 1500 cm³ heissem Wasser hergestellt und soviel von der heiss filtrierten Barytlösung zugesetzt, bis die saure Reaktion der Dinitro-tyrosin-Lösung auf Kongopapier eben anfang schwach zu werden. Das ausgeschiedene Bariumsulfat wurde abgesaugt und 4 mal mit je 200 cm³ heissem Wasser nachgewaschen. Im Filtrat wurde die verbleibende Schwefelsäure durch Barytwasser genau ausgefällt und die Flüssigkeit darauf ammoniakalisch gemacht.

Die relativ geringe Menge Bariumsulfat, die noch ausfiel, wurde durch 4 grosse Filter abfiltriert und jedes Filter zweimal mit 100 cm³ Wasser und 5 cm³ Ammoniak ausgewaschen. Das Gesamtfiltrat wurde zuerst auf dem Wasserbad und, nach dem Abfiltrieren von harzigen Substanzen, im Vakuum zur Trockne verdampft.

Der trockene Rückstand wurde mit 150 cm³ Wasser aufgenommen und der ziegelrote Niederschlag abfiltriert. Er bestand aus dem Ammoniumsalz des Dinitro-tyrosins. Dieses Salz wurde in 400 cm³ heissem Wasser gelöst, Tierkohle zugesetzt und heiss filtriert. Das heisse Filtrat wurde mit Essigsäure versetzt, die Flüssigkeit gut gekühlt und über Nacht stehen gelassen. Dabei schied sich das freie Dinitro-tyrosin als gelbes, glitzerndes Krystallpulver aus. Es wurde aus der 80- bis 85-fachen Menge kochendem Wasser unter Zusatz von Tierkohle umkrystallisiert und lieferte 18 gr Reinprodukt.

Die beiden Mutterlaugen wurden vereint im Vakuum eingeengt und lieferten noch weitere 10,5 gr Rohprodukt, das beim zweimaligen Umkrystallisieren 6 gr reines Dinitro-tyrosin ergab. Die Ausbeute betrug also insgesamt 24 gr reines Produkt was 32% der Theorie entspricht. (*Johnson* und *Kohmann* erhielten 33%.)

2. Verfahren.

Wir bereiteten uns eine Nitriersäure aus 55 gr konz. Schwefelsäure und 8 gr 65-proz. Salpetersäure, die auf -10° abgekühlt wurde. In dieses Gemisch wurden 7 gr gut pulverisiertes, rohes Tyrosin im Verlaufe einer Viertelstunde unter kräftigem Rühren eingetragen und darauf geachtet, dass die Temperatur nicht über 0° stieg. Nun wurde noch eine Viertelstunde unter 10° gerührt oder geschüttelt und jetzt mit eiskalter 20—30-proz. Natronlauge solange versetzt, bis sich ein voluminöser, roter Niederschlag gebildet hatte. Der Neutralpunkt ist durch Farbenumschlag leicht erkenntlich. Ein Überschuss an Natronlauge ist zu vermeiden, da sich sonst das in Lauge und Wasser leicht lösliche Dinatriumsalz bildet. Der aus Dinitro-tyrosin-natrium und Glaubersalz bestehende Niederschlag wurde über Nacht stehen gelassen, dann abfiltriert und in einem Becherglas mit der zur Lösung des Natriumsulfates gerade nötigen Menge (150 cm^3) Wasser von 35° durchgerührt. Nun wurde abgesaugt und das hinterbleibende Mononatriumsalz aus der gerade notwendigen Menge kochendem Wasser umkrystallisiert und in Form schöner, roter Nadelchen erhalten. Diese und die folgenden Mutterlaugen wurden aufbewahrt. Zur Gewinnung des freien Dinitro-tyrosins trockneten wir das Natriumsalz, wogen es, suspendierten es in warmem Wasser und versetzten mit der berechneten Menge n. Salzsäure. Nach mehrstündigem Stehen wurde das Dinitro-tyrosin abgesaugt und aus kochendem Wasser umkrystallisiert. Wir machten die Beobachtung, dass es besser ist, Tierkohle nur in äusserst kleinen Mengen zu verwenden, weil sie sehr viel Dinitro-tyrosin adsorbiert.

Die Mutterlaugen lieferten beim Einengen im Vakuum noch weitere Mengen des Produktes; im ganzen wurden 4,2 gr reines Dinitro-tyrosin erhalten, was 40% der Theorie entspricht.

Den Angaben von *Johnson* und *Kohmann* haben wir beizufügen, dass sich das Produkt in der ungefähr 60-fachen Menge kochendem und der ungefähr 120-fachen Menge kaltem Wasser löst, dass es sich beim Erhitzen auf 150° rot färbt, sich über 200° unter Dunkelfärbung zersetzt und bei raschem Erhitzen bei 230° verpufft¹⁾.

2. 1-3,5-Diamino-tyrosin.

Wir reduzierten das Dinitro-tyrosin zuerst nach dem für das Mononitro-tyrosin von *Waser* und *Lewandowski*²⁾ gegebenen Verfahren mit Zinn und Salzsäure. Es stellte sich aber bald heraus, dass die Zinnsulfid-Niederschläge beträchtliche Mengen der Substanz mit sich rissen und dass vor allem das entstehende Diamino-tyrosin-chlorhydrat

¹⁾ Über die Drehungsrichtung bzw. die Rotations-dispersion des Dinitro-tyrosins in salzsaurer und in alkalischer Lösung wurde schon früher berichtet: *E. Waser*, *Helv.* **6**, 210 (1923).

²⁾ *E. Waser* und *M. Lewandowski*, l. c.; s. a. *E. Waser* und *H. Sommer*, *Helv.* **6**, 57 (1922).

nicht zum Krystallisieren zu bringen war, weil es nicht genügend rein erhalten werden konnte. Beim Versuch, das freie Diamino-tyrosin zu gewinnen und zu reinigen, verharzte die ganze Menge der gegen Sauerstoff äusserst empfindlichen Substanz.

Wir gingen daher zur Methode der katalytischen Hydrierung mit Wasserstoff und Platin über, die sofort befriedigende Resultate ergab. Die Apparatur war die gleiche, wie sie in früheren Arbeiten¹⁾ schon beschrieben wurde und es wurde die gleiche Sorgfalt auf die Reinigung des Dinitro-tyrosins, des Platins und des Wasserstoffs übertragen. Die Hydrierung von 6—7 gr Dinitro-tyrosin war beispielsweise nach 1—2 Arbeitstagen beendet. Wir hydrierten mit gleichem Erfolg sowohl in salzsaurer, wie in schwefelsaurer Lösung, wobei jeweilen 3 Äquivalente Säure zur Verwendung kamen, um auch die beiden neu entstehenden Aminogruppen vollständig abzusättigen. Die Reduktionsflüssigkeit wurde nach dem Abfiltrieren vom Platin im Vakuum eingedampft, wobei vorsichtigerweise die Kapillare mit einem Wasserstoff-Kipp verbunden wurde, um Oxydationen zu vermeiden.

Das Chlorhydrat des Diamino-tyrosins krystallisierte spontan in schönen, weissen, konzentrisch angeordneten Nadeln, die sich als äusserst hygroskopisch erwiesen. Lässt man seine Lösung an der Luft stehen, so wird sie sehr rasch braun bis schwarz.

Das Sulfat des Diamino-tyrosins zeigt fast übereinstimmende Eigenschaften²⁾. Beim Versetzen der Sulfatlösungen mit Bariumcarbonat erhielten wir Lösungen des freien Diamino-tyrosins, die aber eine so grosse Affinität zu Sauerstoff zeigten, dass wir auf die Isolierung der festen Aminosäure verzichteten. Immerhin untersuchten wir die

Reaktionen des freien Diamino-tyrosins, wobei allerdings zu bemerken ist, dass die Lösungen eine Spur Bariumion enthielten. Ferrichlorid erzeugt eine sehr schön rote Färbung, die sehr rasch in ein relativ beständiges Violett übergeht. Die violette Farbe wird durch Zusatz von Natriumacetat nicht verändert, durch Zusätze von Soda, Natronlauge, Ammoniak und sogar von Natriumphosphat aber entfärbt. *Millon'sches* Reagens ergibt in der Kälte eine gelbliche Fällung, die beim Kochen bräunlich wird, während die Lösung farblos bleibt. Auf Zusatz einiger Chinon-Kryställchen und Soda entsteht eine nicht charakteristische Olivefärbung, die dann immer dunkler braun wird.

3. 1-3,4,5-Trioxy-phenylalanin.

Nach mehreren Vorversuchen wurde ein etwas komplizierter Apparat zusammengestellt, der es erlaubte, alle folgenden Operationen

¹⁾ *E. Waser*, Helv. **8**, 117 (1925); *E. Waser* und *E. Brauchli*, Helv. **6**, 199 (1923); **7**, 740 (1924).

²⁾ Über die optische Aktivität des 1-3,5-Diamino-tyrosins in schwefelsaurer Lösung vergl. *E. Waser*, Helv. **6**, 211 (1923).

im indifferenten Gasstrom (H_2) auszuführen. Das Diamino-tyrosin wurde stets in Form des Sulfates tetrazotiert, das entweder direkt bei der Hydrierung oder dann durch Eindampfen des Chlorhydrates mit der berechneten Menge Schwefelsäure erhalten worden war.

Das aus 6,53 gr Dinitro-tyrosin und 77,5 cm³ n. Schwefelsäure durch direkte Hydrierung erhaltene Diamino-tyrosin-trisulfat wurde zusammen mit 11 gr konz. Schwefelsäure und 11 gr Wasser in den Apparat eingefüllt und unter Eiskühlung mit einer eiskalten Lösung von 5,49 gr Bariumnitrit tropfenweise versetzt. Die entstandene, stark gelbe Tetrazolösung wurde durch Wasserstoffüberdruck langsam in eine unter Rückfluss stark siedende Lösung von 50 gr krystallisiertem Kupfersulfat in 50 gr Wasser einlaufen gelassen. Dabei trat sehr lebhaft Stickstoffentwicklung auf, es zeigte sich aber auch teilweise Reduktion des Kupfersulfats zu Cupro-oxyd. Es wurde mit wenig Wasser nachgespült und nach beendetem Verkochen rasch abgekühlt. In die erkaltete Lösung wurde nun bis zur Entfärbung Schwefelwasserstoff eingeleitet und hernach eine wässrige Suspension von 100 gr Bariumcarbonat immer unter Luftausschluss zugesetzt. Nach etwa 12 Stunden war die Kohlendioxydentwicklung beendet, das ganze Gemenge wurde auf einer Nutsche abgesaugt und mit ausgekochtem Wasser nachgewaschen. Die klare, hellgelb gefärbte Flüssigkeit wurde mit wenig Schwefelsäure vom gelösten Bariumion befreit, nach Einleiten weniger Blasen Schwefeldioxyd durch ein Faltenfilter in einen Rundkolben filtriert, im Vakuum eingedampft (Kapillare mit dem Wasserstoff-Kipp verbunden) und nach Vorschalten eines Phosphor-pentoxyd-Rohres vollends getrocknet. Es hinterblieb 1 gr eines schwach bräunlich gefärbten Rückstandes, der asche-frei war, sich aber wegen seiner grossen Hygroskopizität nur schwer pulverisieren liess. In Wasser war dieser Rückstand (im Gegensatz zu den Angaben von *Schaaf* und *Labouchère*) leicht löslich, wie man dies von einem Pyrogallol-Derivat ohne weiteres erwarten darf. Auch in Alkohol zeigte das Trioxyphenylalanin eine gewisse Löslichkeit. Die wässrige Lösung färbte sich an der Luft so rasch dunkel, dass auf eine Bestimmung der Drehungsrichtung und -grösse verzichtet werden musste. Das Rohprodukt zersetzte sich im zugeschmolzenen Kapillarröhrchen bei raschem Erhitzen zwischen 225—230° unter Gasentwicklung und Schwarzfärbung. Dass wirklich das Alanin-Derivat des Pyrogallols vorlag, wird durch die untenstehende Zusammenstellung und Vergleichung der Farbenreaktionen mit denjenigen des Pyrogallols erhärtet¹⁾.

¹⁾ Die Angaben in *Rosenthaler*, Nachweis organischer Verbindungen (Stuttgart 1914, pag. 264), bedürfen insofern einer Berichtigung, als Pyrogallol mit Ferrichlorid nicht, wie dort geschildert, eine rote Färbung ergibt, sondern dass zuerst eine deutlich wahrnehmbare, aber rasch vorübergehende Blaufärbung eintritt, die dann in ein röthliches Braun übergeht.

Farbenreaktionen des 1,3,4,5-Trioxy-phenylalanins und des Pyrogallols.

| Reaktion mit | Trioxy-phenylalanin | Pyrogallol | Trioxy-phenylalanin ¹⁾ | Pyrogallol ¹⁾ |
|--|--|---|-----------------------------------|--------------------------|
| FeCl ₃ | rötlich violett, rasch braun | vorübergehend blau, dann braun | dunkel blau- violett | blauviolett |
| FeCl ₃ + NaOH . | rot | rot, dann braun | hell granatrot | rot, dann braun |
| FeCl ₃ + Na ₂ CO ₃ . | dunkelrot | stark rot | rötlich violett | rot, dann braun |
| FeCl ₃ + NH ₃ . . | | bordeaux, dann braun | braun | rot, dann braun |
| FeCl ₂ + Na- acetat | indigoblau | blau, violett- stichig | dunkel blau- violett | rötlich violett |
| FeCl ₃ + Na ₂ HPO ₄ | rotviolett | rotviolett | rötlich violett | weinrot-violett |
| FeCl ₃ + HCl . . | — | — | farblos | hellgelb |
| <i>Millon</i> , kalt . . | gelbliche Fällung | — | gelbliche Fällung | — |
| <i>Millon</i> , heiss . . | braune Fällung Lösung farblos | — | braune Fällung Lösung farblos | — |
| Diazobenzol- sulfosäure in sodaalkalischer Lösung | braune Färbung | braunrot | braune Färbung | braunrot |
| HNO ₃ konz. . . | löst sich mit bräunlich gelber Farbe | — | — | — |
| auf Zusatz von NaOH | dunkelbraun | — | — | — |
| Tyrosinase-reak- tion auf frischen Kartoffelscheib. | über rötlich, hellbraun, braun, zu dunkelbraun | über hellgelb, gelb, bräunlich- gelb zu braun | — | — |

Zürich, Chemisches Laboratorium der Universität.

¹⁾ Bei Gegenwart einer Spür Bariumcarbonat, wie dies der aus Sulfat durch Zugabe von Bariumcarbonat gewonnenen und filtrierten Lösung der freien Aminosäure entspricht.

Über die Diazotierung des Pikramids

von L. Blangey.

(19. IX. 25.)

Bekanntlich galt das Pikramid bis vor einigen Jahren als undiazotierbar. Es gelang zum ersten Mal *Misslin*¹⁾, durch Anwendung eines Gemisches von Eisessig und Schwefelsäure-monohydrat als Lösungsmittel die Diazotierung zu erzwingen. Bei der Ausarbeitung dieser Methode ging *Misslin* von der Annahme *O. N. Witts*²⁾ aus, dass bei Diazotierungen mit Nitrosylschwefelsäure die Bildung der Diazoverbindung nicht in der konzentriert schwefelsauren Lösung zustande komme, sondern erst in dem Augenblick eintrete, wo diese Lösung verdünnt und die Nitrosylschwefelsäure dadurch zersetzt wird. Diese Annahme entspricht jedoch (wenigstens in dieser allgemeinen Form) nicht den Tatsachen. So ist für das p-Nitranilin schon von *L. Benda*³⁾ gezeigt worden, dass die Diazoverbindung in der konzentriert schwefelsauren Lösung und nicht erst beim Verdünnen entsteht. Auch beim Diazotieren des 2,4-Dinitranilins mit Nitrosylschwefelsäure lässt sich die Anwesenheit der fertigen Diazoverbindung in der konzentriert schwefelsauren Lösung leicht dadurch nachweisen, dass man eine Lösung von 2,6-naphtolsulfosaurem Natrium in konz. Schwefelsäure zufügt, worauf die Bildung des Azofarbstoffs sofort beginnt. Allerdings erfolgt die Diazotierung in konzentriert schwefelsaurer Lösung nicht fast momentan, wie in wässriger Lösung, sondern erst allmählich, beim Dinitranilin z. B. im Verlaufe einiger Stunden. Nachdem nun die Existenzfähigkeit des 2,4,6-Trinitro-diazobenzols durch die *Misslin*'sche Arbeit erwiesen ist, erscheint es sehr unwahrscheinlich, dass sich Pikramid prinzipiell anders verhalten sollte als die erwähnten Nitraniline, und es liegt die Vermutung nahe, dass die bisherigen Misserfolge beim Versuche, Pikramid in konzentriert schwefelsaurer Lösung mit Nitrosylschwefelsäure zu diazotieren, auf eine zu kurze Einwirkungszeit der letzteren zurückzuführen seien. Der Versuch hat diese Annahme bestätigt. Trägt man in die in üblicher Weise durch Lösen von Nitrit in konz. Schwefelsäure hergestellte Nitrosylsulfatlösung Pikramid ein, so ist zwar nach 2- bis 3-stündigem Rühren bei gewöhnlicher Temperatur (nach welcher Zeit 2,4-Dinitranilin fertig diazotiert wäre) erst so wenig Diazoverbindung entstanden, dass sie sich neben der grossen Menge unangegriffener Nitrosylschwefelsäure nicht mit Sicherheit nachweisen lässt. Setzt man jedoch das Rühren etwa 24 Stunden — bei niedriger Tem-

¹⁾ Helv. 3, 626 (1920).

²⁾ B. 42, 2954 (1909).

³⁾ B. 45, 55, Anm. 1 (1912).

peratur eventuell noch länger — fort, so gibt eine Probe beim Verdünnen mit Eis keine Nitritreaktion mehr, und man erhält beim Ein-giessen in eine gekühlte Lösung von β -Naphthol in Eisessig oder in Holzgeist den entsprechenden Azofarbstoff mit etwa der gleichen Ausbeute, wie sie auch von *Misslin* angegeben wird (ca. 80%)¹⁾. Wendet man statt gewöhnlicher konz. Schwefelsäure Monohydrat an und sorgt gleichzeitig für Ausschluss der Luftfeuchtigkeit, so verläuft die Diazotierung noch langsamer; die Diazoverbindung ist aber bei völliger Abwesenheit von Wasser so beständig, dass man bei mässig erhöhter Temperatur arbeiten kann. Die Reaktion lässt sich in diesem Fall z. B. durch 24-stündiges Rühren bei 35—40° zu Ende führen. Auch bei dieser Arbeitsweise, die den Vorteil bietet, dass eine klare Lösung entsteht, kann die oben erwähnte Ausbeute erzielt werden.

Beim Ausgiessen der konz. schwefelsauren Diazolösung auf Eis wird die Diazoverbindung unter Abscheidung eines klebrigen, gelben Niederschlags augenblicklich zerstört. Im Gegensatz zu *Misslin's* Angaben tritt dabei keine salpetrige Säure auf, auch nicht nach längerem Stehen. Dagegen erhält man eine starke Nitritreaktion, wenn man den erwähnten Niederschlag mit Soda behandelt und dann wieder ansäuert. Weder vor, noch nach der Behandlung mit Soda lässt sich, selbst mit den leichtest kuppelnden Komponenten, eine durch Austausch einer Nitro- gegen eine Hydroxylgruppe entstandene Diazoverbindung nachweisen. Vielmehr konnte aus dem Zersetzungsgemisch lediglich Pikrinsäure und Pikramid isoliert werden. Letzteres ist jedoch nicht — oder höchstens zu einem ganz geringen Bruchteil — in der konz. schwefelsauren Lösung als solches vorhanden, wie die erzielbaren Farbstoffausbeuten und das weiter unten erwähnte Verhalten zu 2,6-Naphtholsulfosäure zeigen.

Eine Kupplung in wässriger Lösung oder Suspension ist bei der geschilderten Wasserempfindlichkeit der Diazoverbindung ausgeschlossen. Man wird im allgemeinen, insbesondere bei der Verwendung unsulfierter Komponenten, auf die Benützung organischer Lösungsmittel zur Farbstoffherstellung angewiesen bleiben. Man ist aber nicht auf Eisessig allein beschränkt, kann vielmehr auch z. B. Alkohole (Äthyl- oder Methylalkohol) verwenden und benötigt auf jeden Fall nur einen kleinen Bruchteil des zur Diazotierung nach der *Misslin's*chen Methode (auf $\frac{1}{10}$ Mol. Pikramid 1600 gr Eisessig und ebensoviel Monohydrat)²⁾ erforderlichen Lösungsmittelquantums, wodurch die Herstellung namentlich grösserer Farbstoffmengen wesentlich erleichtert wird.

In einzelnen Fällen kann die Farbstoffbildung ganz ohne die Mitwirkung organischer Lösungsmittel durchgeführt werden. So kuppelt 2,6-Naphtholsulfosäure schon in konz. schwefelsaurer Lösung mit diazotiertem Pikramid; diese Reaktion beweist auch, dass in der konz.

¹⁾ Helv. 3, 636 (1920).

²⁾ Helv. 3, 635 (1920).

schwefelsauren Lösung die fertige Diazoverbindung des Pikramids und nicht etwa nur irgendwelches Zwischenprodukt enthalten ist, das erst durch die Einwirkung von Wasser oder organischen Lösungsmitteln in die Diazoverbindung überginge. Da ferner nach der Kupplung höchstens ganz geringfügige Mengen von Pikramid vorhanden sind, kann das bei der Zersetzung der Diazolösung mit Wasser in reichlicher Menge auftretende Pikramid nicht als solches in der schwefelsauren Diazolösung enthalten sein.

Im Gegensatz zu den Sulfosäuren des β -Naphthols wirken diejenigen des α -Naphthols und ihre Derivate (z. B. Amino- α -naphtholsulfosäuren) auf die Diazoverbindung des Pikramids in konz. schwefelsaurer Lösung energisch zersetzend, so dass in diesem Fall nur geringfügige oder gar keine Farbstoffbildung eintritt. Ähnlich verhalten sich die Sulfosäuren des α -Naphthylamins, während 2,6-Naphthylaminsulfosäure wieder eine Sonderstellung einnimmt: Wenn man eine Lösung dieser Säure in konz. Schwefelsäure mit einer Lösung von diazotiertem Pikramid im gleichen Lösungsmittel zusammenbringt, erfolgt direkt keine Farbstoffbildung; wohl aber tritt diese in reichlichem Masse ein, wenn man das Gemisch alsbald auf Eis gießt.

Allen sich vom Pikramid ableitenden Farbstoffen ist eine ungewöhnliche Alkaliempfindlichkeit eigen, indem sie schon durch Erwärmen mit verdünnter Sodalösung in kurzer Zeit völlig gespalten werden. Die drei Nitrogruppen üben demnach auf den Azorest denselben lockernenden Einfluss wie auf viele andere Substituenten aus.

Experimentelles.

Farbstoff aus diazotiertem Pikramid und β -Naphthol.

1. Methode. In die in üblicher Weise hergestellte Lösung von 2,9 gr getrocknetem und gepulvertem Natriumnitrit in 25 cm³ Schwefelsäure 66° Bé. werden unter Eiskühlung und Rühren 9,2 gr (0,04 Mol.) gepulvertes Pikramid eingetragen und zunächst einige Stunden unter Eiskühlung, dann bei gewöhnlicher Temperatur weiter gerührt. Wenn eine mit Eis verdünnte Probe keine Nitritreaktion mehr zeigt, was nach etwa 24 Stunden der Fall ist, lässt man unter gutem Rühren den gelben Brei zu einer eisgekühlten Lösung von 6 gr β -Naphthol in 80 cm³ Eisessig zutropfen, indem man dafür Sorge trägt, dass die Temperatur nicht über 10° steigt. Die Kupplung erfolgt sofort. Nach etwa ½ Stunde wird der Farbstoff abgesaugt, mit Eisessig, dann mit Wasser und schliesslich mit Alkohol gewaschen und getrocknet. Ausbeute: 12,5 gr = ca. 81% der Theorie.

Der aus o-Dichlorbenzol umkrystallisierte Farbstoff schmilzt unter Zersetzung bei ca. 290—292° und zeigt im übrigen die von *Mislin* angegebenen Eigenschaften.

2. Methode. 3,6 gr trockenes Nitrit werden unter Ausschluss von Luftfeuchtigkeit unter Kühlung und Rühren in 50 cm³ Mono-

hydrat eingetragen und durch vorsichtiges Erwärmen in Lösung gebracht. Dann werden bei gewöhnlicher Temperatur, wiederum unter Ausschluss von Feuchtigkeit, 11,4 gr (0,05 Mol.) Pikramid eingetragen, das sich rasch und vollständig auflöst. Man hält die klare Lösung etwa 40 Stunden auf 35—40° und lässt sie alsdann unter lebhaftem Rühren und guter Kühlung zu einer Lösung von 7,5 gr β -Naphtol in 200 cm³ Holzgeist derart zutropfen, dass die Temperatur nicht über 2—3° steigt. Nach viertelstündigem Rühren wird der abgeschiedene Farbstoff abgesaugt, gewaschen und getrocknet. Ausbeute: 15,3 gr = ca. 80% der Theorie.

Farbstoff aus diazotiertem Pikramid und 2,6-Naphtolsulfosäure.

11,4 gr (0,05 Mol.) Pikramid werden nach obiger 1. Methode diazotiert und in eine Lösung von 15 gr 2,6-naphtolsulfosaurem Natrium (ca. 84-proz.) in 100 cm³ Schwefelsäure 66° Bé. unter Rühren einlaufen gelassen. Die tief carminrote Lösung wird in Wasser eingegossen, der grösstenteils abgeschiedene Farbstoff durch etwas Salz vollends gefällt, abgesaugt, mit verdünnter Salzlösung gewaschen und aus etwas Salzsäure enthaltendem, heissem Wasser umkrystallisiert, wobei ganz wenig Pikramid ungelöst bleibt.

Der getrocknete Farbstoff stellt ein krystallinisches, orangegelbes Pulver dar, das in Wasser und in Alkohol mit orangegelber Farbe löslich ist. Zusatz von Alkalien bewirkt einen Umschlag nach blau. Von konz. Schwefelsäure wird der Farbstoff mit schön blauroter Farbe aufgenommen. Er färbt Wolle in saurem Bade orange.

Farbstoff aus diazotiertem Pikramid und 2,6-Naphtylaminsulfosäure.

11,4 gr Pikramid werden wie vorstehend diazotiert und unter lebhaftem Rühren bei 0° in eine Lösung von 12,7 gr 2,6-Naphtylaminsulfosäure (ca. 91-proz.) in 200 gr Schwefelsäure 66° Bé. einlaufen lassen. Die braungelbe Lösung, die noch keinen Farbstoff enthält, vielmehr noch die Reaktionen des diazotierten Pikramids zeigt, wird alsbald auf Eis gegossen. Der dabei sich sofort in blauvioletten Flocken abscheidende Farbstoff wird abfiltriert, in heissem Wasser wieder gelöst (wobei wiederum nur ganz wenig Pikramid zurückbleibt) und mit Kochsalzlösung gefällt. Durch nochmaliges Umlösen aus Salzsäure enthaltendem heissem Wasser erhält man ihn völlig rein als violettschwarzes Pulver, das sich in konz. Schwefelsäure orange löst. Die wässrige und die alkoholische Lösung erscheinen im durchfallenden Licht schön blaurot, auf Filtrierpapier ausgegossen dagegen blauviolett. Alkalien bewirken einen Umschlag gegen blau. Wolle wird in saurem Bade violett gefärbt.

Zürich, Technisch-chemisches Laboratorium der Eidgenössischen Technischen Hochschule. 18. September 1925.

Über die alkoholytische Eiweißspaltung I

(Vorläufige Mitteilung)

von **Ch. Gränacher.**

(21. IX. 25.)

Die neueren Untersuchungen über die Konstitution der Proteine haben Zweifel gebracht über die bisher geltende, hauptsächlich von *Emil Fischer* begründete Anschauung, dass die Proteinstoffe sich aus α -Aminosäuren, die polypeptidartig miteinander zu langen Ketten verbunden sind, aufbauen. Die Möglichkeit wird diskutiert, dass labile heterocyclische Ringsysteme, die sich leicht zu Polypeptiden und Aminosäuren spalten lassen, im Eiweiss vorkommen können. Letztere Anschauung wird insbesondere von *Troensegaard* weitgehend verfochten.

P. Karrer und *ich*¹⁾ haben an Hand eines grösseren experimentellen Materials zeigen können, dass sich acylierte Aminosäurederivate unter dem Einfluss anhydrierender Mittel wie Phosphorpentoxyd und Phosphorpentachlorid in Oxazolderivate überführen lassen, die leicht wieder zu Aminosäurederivaten aufspaltbar sind. Andererseits haben wir auch den leichten Übergang polypeptidartiger Verbindungen in Imidazolderivate festgestellt. Die Bildung eines sechsgliedrigen labilen heterocyclischen Systems, eines Dihydro-metoxazinderivates aus einem Aminosäurederivat hat *P. Karrer*²⁾ ebenfalls nachgewiesen. Neuerdings wurde von ihm mit *Miyamichi* der Nachweis erbracht, dass sich auch acylierte β -Aminosäure-ester zu Dihydro-metoxazinderivaten schliessen lassen, was mit Rücksicht auf das Vorkommen von Asparaginsäure im Eiweiss, die als β -Aminosäure aufgefasst werden kann, Interesse verdient (unveröffentlicht).

Endlich haben wir³⁾ schon früher an Hand experimenteller Tatsachen gefunden, dass in den Proteinen auch eine Verkettung der Aminosäuren in Form enolisierter Diketopiperazinderivate, als Dihydro-pyrazin-äther möglich sein könnte, die sich durch ihre grosse Säureempfindlichkeit auszeichnen. *M. Bergmann*⁴⁾ hat schliesslich die Bildung leichtveränderlicher Oxazolinderivate aus acylierten Amino-oxy-körpern konstatiert, was ein weiteres Beispiel für den leichten Übergang peptidartiger Verbindungen in heterocyclische Systeme bildet.

Durch Abbau der Proteinstoffe sind bis jetzt ausser den bekannten heterocyclischen Aminosäuren an weiteren heterocyclischen Systemen nur die Ketopiperazine mit ziemlicher Sicherheit als darin präformiert

¹⁾ Helv. **7**, 763 (1924); **8**, 205, 211 (1925).

²⁾ Helv. **8**, 203 (1925).

³⁾ *P. Karrer, Ch. Gränacher* und *A. Schlosser*, Helv. **6**, 1108 (1923).

⁴⁾ B. **56**. 1280 (1923). Z. physiol. Ch. **131**, 1 (1924); **140**, 128 (1924); **144**, 108 (1925).

nachgewiesen worden, wie insbesondere die umfangreichen Arbeiten von *Abderhalden* dargetan haben.

Die grosse Schwierigkeit, in der Konstitutionsfrage der Proteine einen Schritt weiter zu kommen, liegt in den Abbaumethoden, sind doch bis jetzt fast ausschliesslich enzymatische und hydrolytische Spaltungsmethoden mit Säuren oder Alkalien zur Anwendung gelangt, bei denen die Möglichkeit vorliegt, dass sekundäre Reaktionen stattfinden, labilere Ringsysteme geöffnet oder zerstört werden. Von diesem Gesichtspunkte ausgehend, hat einerseits bereits *Brigl*¹⁾ den Abbau der Proteinstoffe durch Schmelzen derselben mit Phtalsäure-anhydrid versucht, und andererseits *Troensegaard*²⁾ durch erschöpfende Acetylierung und nachherige reduktive Spaltung der Eiweisskörper dem Ziel näher zu kommen probiert.

Von dem Gedanken ausgehend, dass nur eine möglichst in neutraler Lösung verlaufende Abbaumethode, ohne Anwendung stark wirkender Agenzien, neues Licht auf die Konstitution der Proteine werfen könnte, habe ich die Einwirkung verschiedener organischer Stoffe auf darin suspendierte Eiweisskörper untersucht. Im Verlaufe dieser Untersuchungen hat sich ergeben, dass *der Alkohol* unter bestimmten Bedingungen, *für sich allein*, ohne irgendwelche Zusätze ein ganz auffallendes Lösungs- und Spaltungsvermögen für Eiweissstoffe besitzt.

Sicherheitshalber wurden die Versuche gleich mit den schwerstlöslichen Eiweisskörpern, den Keratinen durchgeführt, und als Ausgangsmaterial weisse Gänsefedern verwendet. Während nach den üblichen Methoden zur Lösung derselben mehrstündiges Kochen mit konz. Salzsäure oder ca. 6-stündiges Erhitzen mit 1-proz. Salzsäure im Autoklaven auf 180° nötig sind, hat sich ergeben, dass die Federn schon nach anderthalb- bis zweistündigem Erhitzen mit dem gebräuchlichen 94- bis 95-proz., mit etwas Methylalkohol denaturiertem Äthylalkohol auf 170—175° im Autoklaven nahezu restlos gelöst werden. Beim Öffnen des Autoklaven entweichen nur sehr geringe Mengen von Gasen, oft auch gar keine. Die durch Alkohololyse von Federn erhaltene Lösung ist tiefgelb bis braun gefärbt, gibt mit Natronlauge und Kupfersulfat nur eine undeutliche Farbvertiefung gegen braunrot, mit Ninhydrin keine Reaktion; sie reagiert schwach alkalisch, riecht unangenehm nach Schwefelwasserstoff, organischen Sulfiden und Ammoniak. Beim Abdestillieren des Alkohols schlägt sich gleich am Anfang im Kühler und in der Vorlage eine weisse krystallisierte Verbindung nieder, die sich als Ammoniumcarbonat oder -Carbammat erwies, ein Zeichen, dass bei der Alkohololyse neben Ammoniak auch etwas Kohlendioxyd abgespalten wird. Mehrere Bestimmungen haben ergeben, dass die abgespaltene Ammoniakmenge in der Grössenordnung von 1,5% bis 1,8% der angewendeten Menge Federn liegt. Daneben finden sich

¹⁾ B. 56, 1887 (1923).

²⁾ Z. physiol. Ch. 134, 100 (1924).

im Destillat noch ganz geringe Mengen bei Wasserbadtemperatur flüchtiger Basen.

Die Anwendung absol. Äthylalkohols ändert den Prozess nicht wesentlich, dagegen scheint die Alkoholyse mit Methylalkohol noch bedeutend rascher zu verlaufen, worüber noch Versuche im Gange sind.

Was die zur Einwirkung des Äthylalkohols nötige Temperatur anbetrifft, haben vergleichende Versuche folgendes ergeben:

Bei 100° lässt sich auch nach 30-stündiger Einwirkung keine merkliche Lösung der Federn beobachten; bei 20-stündigem Erhitzen auf 140° ist der grösste Teil noch unangegriffen, ein geringer Teil ist gelöst, und es hat sich ein amorphes gelblich-weisses Pulver abgeschieden. Von diesem Temperaturpunkt an nimmt nun mit steigender Temperatur die Lösungsgeschwindigkeit sehr rasch zu. Die Lösung resp. der Abbau des Keratins scheint dabei stufenweise zu verlaufen, dafür spricht das intermediäre Auftreten pulveriger amorpher Produkte, die bei weiterer Einwirkung in Lösung gehen. Dieses Zwischenprodukt ist auch bei der bei 170° durchgeführten Alkoholyse zu beobachten, wenn man den Prozess vorzeitig unterbricht (nach ca. $\frac{1}{2}$ Stunde). Auffallend ist, dass schon bei erster beginnender Einwirkung des Alkohols (140°) stets geringe Mengen Ammoniak und Schwefelwasserstoff auftreten, was u. a. auch erneut die Frage aufwirft, ob sämtlicher Schwefel in den Keratinen wirklich als Cystinschwefel vorhanden ist, wie dies *Mörner*¹⁾ auf Grund seiner Versuche angenommen hat; entwickelt doch reines Cystin, denselben Bedingungen unterworfen, keine Spur von Schwefelwasserstoff.

Die Alkoholsatlösung hinterlässt nach dem Abdestillieren des Alkohols auf dem Wasserbade und längerem Erhitzen im Vakuum eine hellbraun gefärbte, spröde Masse, die sich leicht pulverisieren lässt, aber hygroskopisch ist und leicht schmierig wird. Sie ist zu etwa zwei Dritteln in Wasser löslich. In einem derartigen Rohalkoholsat durchgeführte N-Bestimmungen haben ergeben, dass bei einem Gesamtstickstoffgehalt von ca. 15% *nur ca. 0,7% Aminostickstoff vorhanden sind* (nach *van Slyk* bestimmt).

Der wässrige Auszug des Alkoholsates wurde einer erschöpfenden Extraktion mit Äther und Essigester unterworfen, wobei ein Gemisch von sirupösen und festen Körpern erhalten wird. Da zur Fraktionierung dieser komplizierten Gemische grössere Mengen Material nötig sind, soll vorläufig nur über die Haupteigenschaften dieser Verbindungen etwas mitgeteilt werden.

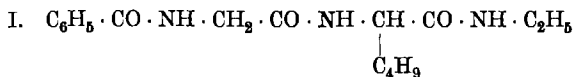
Am ausführlichsten ist bis jetzt der Ätherextrakt untersucht worden. Schon während der Extraktion scheiden sich im Sammelgefäss neben einer in Äther schwerlöslichen sirupösen Flüssigkeit weisse

1) Z. physiol. Ch. **34**, 207 (1901).

krystallinische Krusten ab, die sich als ein Gemisch von Diketopiperazinen erwiesen haben. Das Gemisch entspricht in Menge und Zusammensetzung etwa dem Gemisch des Ätherextraktes, den *Ssadikoff*¹⁾ bei der Hydrolyse von Gänsefedern mit 1-proz. Salzsäure erhalten hat (vielleicht Valin-leucin-anhydride). Aber diese direkt auskrystallisierten Diketopiperazine bilden nur einen kleinen Teil des Gesamtextraktes, weitaus die Hauptmenge bilden die sirupösen Produkte. Es hat sich nun gezeigt, dass ein grosser Teil derselben im Vakuum ohne Zersetzung destillierbar und somit fraktionierbar ist; dies können nicht alles Diketopiperazine sein. Die niederen Fraktionen bilden in der Kälte visköse Öle, die höheren erstarren z. T. krystallinisch. Sie sind schwache Basen und enthalten mehr Sauerstoff im Verhältnis zum Stickstoff als die Ketopiperazine. Sowohl mit Cuprihydroxyd als mit Ninhydrin geben sie keine deutliche Reaktion. In einer Fraktion (180—200°) haben die Stickstoffbestimmungen folgendes ergeben: Bei einem Gesamtstickstoffgehalt von 12,5% sind nur ca. 0,5% Aminostickstoff (nach *van Slyk*) gefunden worden, was dafür spricht, dass diese Körper auch keine Aminosäure-ester sein können. Nach einigem Kochen mit Mineralsäuren und Entfernen der Säure gibt die Lösung starke Ninhydrinreaktion und eine tiefe Blaufärbung beim Kochen mit Kupfercarbonat. Über die Konstitution dieser Verbindungen, deren Untersuchung nun im Gange ist, kann erst später näheres mitgeteilt werden.

Es wurde weiter versucht festzustellen, in welcher Weise bei dieser Alkoholyse die Eiweisskörper gespalten werden können, insbesondere ob bei diesem Prozess Polypeptidbindungen so leicht gelöst werden. Die Versuche wurden bis jetzt mit folgenden Polypeptiden durchgeführt:

Benzoyl-glycyl-leucin-äthylamid (I)



wurde während 10 Stunden in alkoholischer Lösung auf 170—180° erhitzt. Die Substanz erwies sich nach dieser Einwirkung vollständig als unverändert, was zeigt, dass Säureamidbindungen im allgemeinen durch diesen Prozess nicht gelöst werden.

Benzoyl-diglycyl-glycin (II)



während 4 Stunden mit ca. 1-proz. alkohol. Ammoniak auf 175—185° erhitzt ergab, dass die Hauptmenge der Verbindung verestert worden war, Spaltungsprodukte konnten nicht isoliert werden, insbesondere auch kein Glycin-anhydrid.

¹⁾ Bioch. Z. **147**, 30 (1922).

Etwas weniger übersichtlich verlief der Prozess mit dem

Diglycyl-glycin

Nach fünfstündigem Erhitzen mit 1-proz. Ammoniak hatte sich im Rohr eine beträchtliche Menge amorpher erdiger Substanz abgeschieden, die schwer filtrierbar und in Alkohol völlig unlöslich ist. Daneben war auch eine gut kristallisierte Verbindung vorhanden, die sich als Glycin-anhydrid erwies. Das Auftreten derartiger amorpher Substanzen hat *E. Fischer*¹⁾ bei der Kondensation des Diglycyl-glycin-esters zum Pentaglycyl-glycinester ebenfalls beobachtet; sie sind wahrscheinlich höhere Kondensationsprodukte. Dass eine ähnliche Reaktion auch in unserem Falle stattfinden kann, ist nicht verwunderlich, hat doch der vorherige Versuch gezeigt, dass sich intermediär Diglycyl-glycinester bilden kann. Was das Auftreten von Diketopiperazin anbelangt, so scheint das Diglycyl-glycin ganz besonders leicht sich unter Bildung desselben zu zersetzen. Wie *E. Fischer*²⁾ gezeigt hat, bildet sich dieses schon in beträchtlicher Menge als Nebenprodukt beim Stehenlassen von Chloracetyl-glycyl-glycin mit Ammoniak bei gewöhnlicher Temperatur.

Diese Versuche werden noch mit den verschiedenartigsten Peptiden weitergeführt, insbesondere werden auch cystinhaltige Polypeptide auf ihr Verhalten gegenüber Alkohol bei höheren Temperaturen geprüft werden. Ebenso gedenken wir Repräsentanten aus den verschiedenen anderen Eiweissklassen der Alkoholyse zu unterziehen, und ihre Spaltungsprodukte zu untersuchen.

Experimentelles.

Beispiel einer Alkoholyse von Federn.

200 gr weisse Gänsefedern (billigster Flaum) wurden in einem Autoklaven mit 1 Liter 95-proz. Äthylalkohol, der mit Methylalkohol denaturiert war, übergossen, auf 170—175° erhitzt und während 2 Stunden auf dieser Temperatur gehalten. Nach dem Abkühlen zeigte sich im Autoklaven fast kein Druck. Die Federn waren bis auf einen ganz geringen Bodensatz; der sich in der Hauptsache als ursprüngliche Verunreinigungen erwies (Holz- und Strohteilchen) mit brauner Farbe gelöst. Die Lösung reagiert schwach alkalisch und riecht unangenehm nach Ammoniak, Schwefelwasserstoff und organischen Schwefelverbindungen. Aus dem klar filtrierten Reaktionsprodukt wurde der Alkohol auf dem Wasserbade in verd. Salzsäure hinein abdestilliert, und die entweichenden Gase wurden ebenfalls durch verd. Salzsäure geleitet. Gleich am Anfang der Destillation setzt sich im Kühler ein weisser krystallinischer Anflug ab, der nachher wieder verschwindet. Beim Betupfen mit Säure entwickelt er Kohlendioxyd, und ist wahrscheinlich Ammoniumcarbamat.

¹⁾ B. 39, 471 (1906).

²⁾ B. 37, 2501 (1904).

Das mit den Waschflüssigkeiten vereinigte Destillat wurde zur Trockene verdampft, wobei eine bräunlich gefärbte Salzmasse zurückblieb (10,5 gr), die mit absol. Alkohol ausgezogen, reines Ammoniumchlorid hinterliess (9,8 gr).

Der Alkoholysatrückstand ergab nach dreistündigem Erhitzen im Vakuum auf dem Wasserbade eine hellbraun gefärbte, spröde, blasige Masse, die in Alkohol wieder vollständig löslich ist (173 gr).

Gesamtstickstoffgehalt:

7,810 mgr Subst. gaben 1,068 cm³ N₂(21°, 722 mm) entspr. 14,95% N

Aminostickstoffgehalt (nach *van Slyck*):

2,615 gr Subst. wurden zu 25 cm³ Eisessig gelöst.

5 cm³ Lösung (entspricht 0,523 gr Subst.) gaben 6,50 cm³ N₂ (18°, 723 mm)
entspr. 0,69% N

Eine andere Probe in derselben Weise bestimmt ergab 0,75 % N.

Dieses Produkt ist zu ca. $\frac{2}{3}$ in der fünffachen Menge siedendem Wasser mit braungelber Farbe löslich, der Rückstand bildet eine in der Kälte erstarrende, dunkelgefärbte Masse. Die wässrige filtrierte Lösung gibt mit Ninhydrin keine Reaktion, mit Kupfersulfat und Natronlauge eine wenig ausgesprochene braunrote Färbung.

Die so erhaltene Alkoholysatmasse lässt sich sowohl in trockenem Zustande, mit Sand verrieben, mit Äther und alkoholfreiem Essigester extrahieren, als auch in wässriger Lösung. Bis jetzt habe ich die Extraktion aus der wässrigen Lösung vorgezogen.

Die aus 500 gr Federn erhaltene Alkoholysatmasse (wobei auch Portionen dabei waren, die länger als 2 Stunden erhitzt worden waren), wurde mit 2,5 l Wasser während kurzer Zeit ausgekocht, und die so erhaltene Lösung 50 Stunden lang mit Äther extrahiert.

Der Ätherextrakt besteht aus drei Teilen, nämlich aus a) direkt krystallinisch abgeschiedenen Verbindungen, b) der ätherischen Lösung und c) einem am Boden des Gefässes sich ansammelnden, in Äther schwer löslichen Sirup.

Der Teil a), 2,5 gr, ergab nach mehrmaligen fraktionierten Krystallisationen mehrere verschieden schmelzende Krystallfraktionen (Hauptprodukt Smp. 280°—282°), die ihrem Verhalten nach Diketopiperazine sind.

Die ätherische Lösung b) hinterliess nach dem Verdampfen des Äthers und Erhitzen im Vakuum einen Sirup (14 gr), aus dem sich beim Stehen ebenfalls noch krystallisierte Produkte abschieden.

Der in Äther schwerlösliche Sirup c) wog nach dem Erhitzen im Vakuum auf dem Wasserbade 30 gr. Er wurde der Destillation im Vakuum bei 5 mm Druck unterzogen, wobei gleich oberhalb 100° Produkte überzugehen beginnen. Die Destillation wurde bis zur beginnenden Zersetzung fortgesetzt, was bei ca. 260° der Fall ist. Die Hauptmengen gehen von 180° aufwärts über, die höher siedenden Fraktionen sind grösser als die tiefer siedenden. Das Gesamtdestillat

wog 15 gr. Das oberhalb 200° übergehende Destillat erstarrt schon im Kühler.

Fraktion 130—140°. Dickflüssiges Öl, in Wasser löslich, durch Kaliumcarbonat aus der Lösung verdrängbar. Gibt keine typische Färbung weder mit Cuprihydroxyd noch mit Ninhydrin. Die ätherische Lösung des Öls mit ätherischer Pikrinsäure versetzt, gibt eine intensive Gelbfärbung und Trübung, nach einigem Stehen Abscheidung geringer Mengen eines öligen Pikrates. Die Analyse der Fraktion 130—140° ergab 57,9% C, 8,9% H und 11,5% N.

0,5 gr des Öles wurden mit 10 cm³ konz. Salzsäure am Rückflusskühler während einer Stunde gekocht. Braunfärbung und geringe Harzabscheidung. Nach dem Eindampfen im Vakuum wurde die wässrige, filtrierte Lösung des Rückstandes mit Silberoxyd geschüttelt, im Filtrat das Silberion mit Schwefelwasserstoff entfernt, und der Schwefelwasserstoff durch Kochen vertrieben. Die klare, fast farblose Lösung gab nun eine intensive positive Ninhydrinreaktion und beim Kochen mit Cupricarbonat tiefe Blaufärbung.

Fraktion 180—200°. In der Kälte halbfeste Masse, Die Analyse ergab:
Gesamtstickstoffbestimmung:

10,780 mgr Subst. gaben 1,225 cm³ N₂ (21°, 722 mm), entspr. 12,53% N

Aminostickstoffbestimmung (nach *van Slyk*):

0,9330 gr Subst. gelöst zu 10 cm³ Eisessig.

3 cm³ Lösung (0,2799 gr) gaben 2,65 cm³ N₂ (20°, 723 mm), entspr. 0,50% N.

Der Essigesterextrakt ist ganz bedeutend grösser als der Ätherextrakt. Auch er besteht aus einem Teil direkt fest abgeschiedener Produkte, und in der Hauptmenge aus sirupösen Anteilen, die aber noch nicht weiter untersucht worden sind.

Versuche mit Polypeptiden.

Benzoyl-glycyl-leucin-äthylamid (I, s. o.).

2 gr der Verbindung¹⁾ wurden in 15 cm³ Alkohol gelöst und im Einschlussrohr während 10 Stunden auf 170—180° erhitzt. Beim Öffnen des Rohres zeigte sich kein Druck, und die Lösung war nur schwach gelblich gefärbt. Durch teilweises Eindampfen und Versetzen mit Wasser liess sich die Verbindung fast quantitativ und unverändert zurückgewinnen. Smp. 209°.

4,298 mgr Subst. gaben 0,510 cm³ N₂ (18°, 717 mm)

C₁₇H₂₅O₃N₃ Ber. N 13,16% Gef. N 13,13%

Benzoyl-diglycyl-glycin (II, s. o.).

Die Verbindung wurde nach der Methode von *Curtius*²⁾ aus Hippurazid und Glycyl-glycin dargestellt. (1,2 gr Hippurazid allmählich zu-

¹⁾ Die Darstellung wird in einer demnächst folgenden Mitteilung von mir und *V. Schelling* beschrieben.

²⁾ J. pr. [2] 70, 81 (1904).

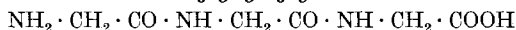
gefügt zu einer konz. Lösung von 1 gr Glycyl-glycin-hydrochlorid, die mit Natronlauge stets alkalisch gehalten wurde). Nach dem Umkrystallisieren aus Wasser schmolz die Verbindung bei 218—219° (etwas höher als *Curtius* angibt).

0,5 gr Benzoyl-diglycyl-glycin, mit 15 cm³ ca. 1-proz. alkoholischem Ammoniak im Bombenrohr während 4 Stunden auf 175—185° erhitzt, verhielten sich folgendermassen: Nach dem Verdampfen des Alkohols erstarrte der Rückstand in der Kälte direkt krystallinisch. Er wurde in wenig heissem Wasser aufgenommen, worauf beim Erkalten und Stehen eine gut krystallisierte Verbindung ausfiel, die nach zweimaligem Umkrystallisieren aus wenig siedendem Wasser den Smp. 175—176° besass, und deren Eigenschaften für den Äthylester des Benzoyl-glycyl-glycins stimmen.

Curtius, der den Ester über das Silbersalz der Säure hergestellt hat, gibt dafür den Smp. 173° an.

6,780 mgr Subst. gaben 0,790 cm³ N₂ (22°, 723 mm)
 C₁₅H₁₉O₅N₃ Ber. N 13,08% Gef. N 12,87%

Diglycyl-glycin.



1 gr Diglycyl-glycin wurde mit 15 cm³ 1-proz. alkoholischem Ammoniak während 5 Stunden im Bombenrohr auf 170—180° erhitzt. Beim Öffnen des Rohres zeigte sich kein Druck, die Flüssigkeit hatte sich gelblich gefärbt, und im Rohr hatten sich krystallinische und amorphe Massen abgeschieden. Das Produkt wurde abgesaugt und mit Wasser ausgekocht, wobei die amorphe Substanz als schwerfiltrierbare Masse zurückblieb. Die wässrige Lösung ergab nach dem Verdampfen einen Rückstand, der, mit Cupricarbonat gekocht, keine Blaufärbung zeigte, und nach zweimaligem Umkrystallisieren aus 50-proz. Alkohol als weisse Nadelchen erhalten wurde, die bis 300° nicht schmelzen, und deren Eigenschaften mit Glycin-anhydrid übereinstimmen.

5,065 mgr Subst. gaben 1,147 cm³ N₂ (23°, 720 mm)
 C₄H₆O₂N₂ Ber. N 24,56% Gef. N 24,75%.

Zürich, Chemisches Laboratorium der Universität.

Treten bei der Kolbe'schen elektrochemischen Kohlenwasserstoffsynthese freie Alkylradikale auf?

Von Hans Erlenmeyer.

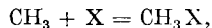
(22. IX. 25.)

Es ist bekannt, dass für den Reaktionsmechanismus der Kolbe'schen Synthese¹⁾ zwei Erklärungsversuche aufgestellt worden sind. Der eine geht auf *A. Crum Brown* und *J. Walker*²⁾ zurück und erklärt z. B. die Bildung von Äthan bei der Elektrolyse von Kaliumacetat durch die Vereinigung zweier Methylradikale, die sich bei dem Zerfall der an der Anode entladenen Acetationen neben Kohlendioxyd bilden.

Dieser rein elektrochemischen Beschreibung des Vorgangs steht gegenüber eine Auffassung, die die Ähnlichkeit der Reaktion mit rein chemischen Oxydationen betont³⁾, wobei nur im Anodensauerstoff ein in der Intensität fast einzig dastehendes Oxydationsmittel zur Anwendung gelangt. Auf *Schall*⁴⁾ geht die Annahme zurück, dass primär sich durch Oxydation als Zwischenprodukte Peroxyde bilden, die ihrerseits dann beim Zerfall Äthan usw. geben.

Für die Erwägungen⁵⁾, die sich über die Brauchbarkeit der beiden Anschauungen anstellen lassen, werden besonders die Arbeiten von *Kaufler* und *Herzog*⁶⁾ herangezogen, die sich auf Grund ihrer Experimente der ersten Erklärungsweise anschliessen.

Die Überlegung, auf die *Kaufler* seine Versuche aufbaute, ist folgende: Entsteht Äthan durch Vereinigung zweier freier Methylradikale, so sollte es möglich sein, bei geeigneten Versuchsbedingungen die Methylradikale auch zu anderen Reaktionen zu veranlassen. Gelingt es z. B. bei der Elektrolyse von Acetaten mit Hilfe von freiem Halogen die Methylradikale abzufangen und in Methylhalogenide zu verwandeln nach



so ist damit die vorübergehende Existenz von freien Methylradikalen und auch die Brauchbarkeit der *C. Brown-Walker*'schen Hypothese dargetan. *Kaufler* und *Herzog* erhielten nun in der Tat bei Elektrolysen von Kaliumacetat in Gegenwart von freiem Jod Methyljodid, das sie in Form des Jodids der mit Dimethylanilin erhaltenen quaternären Trimethyl-phenyl-ammonium-base festlegen konnten. Es wurden von

¹⁾ Lit. s. *Fichter* und *Krummenacher*, *Helv.* **1**, 146 (1918).

²⁾ *A.* **261**, 107 (1891).

³⁾ *Tr. Am. Electrochem. Soc.* **45**, 131 (1924).

⁴⁾ *Z. El. Ch.* **3**, 83 (1896).

⁵⁾ *Foerster*, *Elektrochemie wässr. Lös.*, 3. Aufl. (1922), S. 853.

⁶⁾ *B.* **42**, 3858 (1909); **43**, 266 (1910).

den Autoren auch sogleich die Einwände berücksichtigt und widerlegt, wonach für die Bildung von Methyljodid entweder die sich bildende Jodessigsäure, oder eine Reaktion von Acetylperoxyd mit Jod verantwortlich gemacht werden könnte.

Da nun zahlreiche andere Momente für die intermediäre Bildung von peroxydierten Verbindungen bei der *Kolbe'schen* elektrochemischen Synthese und den analogen Reaktionen sprachen, war es wünschenswert, die Versuche *Kauflers* auf eine breitere Basis zu stellen, um die Stichhaltigkeit seiner Beweisführung zu prüfen.

So war es besonders wichtig, die quantitative Seite der Methyljodidbildung festzulegen und dabei genau nachzuprüfen, ob die zur Methyljodidbildung benötigten Methylgruppen nur aus der Äthanreaktion stammen können, oder ob eine der bei der *Kolbe'schen* Synthese verlaufenden Nebenreaktionen dafür in Frage kommt.

Die Versuche wurden vorgenommen in engster Anlehnung an die Angaben von *Kaufler* und *Herzog*. Als Elektrolyt diente stets eine 40-proz. Kaliumacetatlösung. Der Anodenraum bestand aus einer mit Gummistopfen verschlossenen zylindrischen Tonzelle (Durchmesser 4,5 cm, Höhe 8 cm). Um ihn führte eine Bleikühlschlange als Kathode. Als Anode diente ein Platinblech (ca. 8 cm²). Elektrolysiert wurde mit einer Anodenstromdichte von 0,2 Amp./cm². Zur Messung der Strommenge war ein Kupfer-Coulombmeter eingeschaltet. Die Temperatur wurde durch Wasserkühlung auf 20° gehalten. Der Anolyt wurde während der Versuche von Zeit zu Zeit erneuert¹⁾. Die Anodengase wurden wie bei *Kaufler* über in 50° warmen Wassers suspendierten roten Phosphor und dann durch einen Kaliapparat mit einer ätherischen Lösung von Dimethylanilin geleitet. Hinter diesem Absorptionsgefäß gingen die Gase durch eine Waschflasche mit konz. Kalilauge zur Beseitigung des Kohlendioxyds und wurden dann in einem Gasgasmeter aufgefangen. Das Volumen des mit Spuren von Sauerstoff verunreinigten Äthans wurde durch die verdrängte Wassermenge gemessen. Zur Entfernung der Luft im Apparat wurde stets unter Ausschluß des Dimethylanilingefäßes vorelektrolysiert.

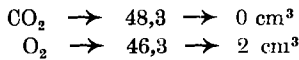
Bei der Aufarbeitung wurde das Jodid des Trimethyl-phenylammoniums, nach dem Verjagen des überschüssigen Dimethylanilins, aus methylalkoholischer Lösung mit Äther gefällt und zur Wägung gebracht. Für die Bestimmung des Äthans wurde ein gemessener Teil des Gases einer Gasanalyse unterworfen.

Ein Versuch, bei welchem dem Elektrolyten 10 gr Jod zugesetzt waren, ergab:

0,42 gr des Jodids C₉H₁₄NJ
 11,15 gr Kupfer waren abgeschieden = 9,4 Amp. Std.
 1770 cm³ Gas wurden aufgefangen (740 mm, 17°).

¹⁾ Trotzdem konnte während der langen Versuchsdauer ein zeitweiliges starkes Ansteigen der Alkalität im Elektrolyten nicht gänzlich vermieden werden. Hier liegt auch der Grund für die relativ schlechten Äthanausbeuten.

Die Gasanalyse ergab für 48,3 cm³ dieses Gases



oder einem Sauerstoffgehalt von 4,15%.

Von dem sauerstofffreien Gas wurden

zur Äthanbestimmung verwendet . 8,5 cm³
mit O₂ 52,0 cm³
nach der Explosion 35,0 cm³

17,0 cm³ Kontraktion
14 cm³ CO₂ nach der Explosion.

Daraus Verhältnis: $\frac{\text{Kontraktion}}{\text{CO}_2} = \frac{17}{14} = 1,23 \text{ gef.}$

für Äthan $\frac{2,5}{2} = 1,25 \text{ ber.}$

Die 8,5 cm³ Gas enthielten also 7 cm³ Äthan. Danach enthalten die 1770 cm³ Rohgas (nach Abzug von 4,15% Sauerstoff und bei einem Äthangehalt von 82,35%) 1397 cm³ Äthan (740 mm, 17°) oder 1280 cm³ Äthan (760 mm, 0°), entsprechend 1,71 gr Äthan.

Das Jodid des Trimethyl-phenyl-ammoniums zeigte nach nochmaligem Umfällen mit Äther den richtigen Schmelzpunkt 212°.

Ein analoger Versuch in Gegenwart von 10 gr Natriumbromid lieferte das Bromid des Trimethyl-phenyl-ammoniums, C₉H₁₄NBr, in schönen Krystallen. Der Schmelzpunkt 204° stimmt mit den Angaben von C. A. Bischoff¹⁾ überein.

0,2934 gr Subst. gaben 0,2549 gr AgBr
C₉H₁₄NBr Ber. Br 37,03% (Gef. Br 37,19%)

Aus diesen und anderen Versuchen ergibt sich folgendes Zahlenbild:

| Halogen | Strommenge | Äthan | Stromausbeute für Äthan | Halogenid der Base | Stromausbeute für Halogenid der Base |
|---------|---------------|---------|-------------------------|--------------------|--------------------------------------|
| J | 9,4 Amp.-Std. | 1,71 gr | 32,7% | 0,42 gr | 0,45% |
| J | 10,35 „ | 1,92 gr | 33,3% | 0,43 gr | 0,42% |
| Br | 15,6 „ | 3,01 gr | 34,7% | 1,075 gr | 0,57% |
| | 10,2 „ | 1,88 gr | 33,1% ²⁾ | | |

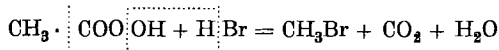
Es geht aus diesen Versuchen eindeutig hervor, dass die Halogenalkyle bei der *Kaufler*'schen Versuchsanordnung nur einen bescheidenen Anteil der Reaktion beanspruchen, dass ihre Bildung die Hauptreaktion, die Äthansynthese, nicht in messbarer Weise schmälert, und dass somit die bei der *Kolbe*'schen Synthese nach den Untersuchungen von *Petersen*³⁾ mit einer Stromausbeute von 2—3% gebildeten Nebenprodukte sehr wohl für die Erklärung der Bildung von Methyljodid nach *Kaufler* herangezogen werden können.

¹⁾ B. **31**, 3017 (1898).

²⁾ Parallelversuch im gleichen Apparat mit Kaliumacetat, aber ohne Zusatz von Jod oder Kaliumbromid.

³⁾ Z. physikal. Ch. **33**, 108 (1900).

In erster Linie wäre an den stets entstehenden Methylalkohol bzw. an den Essigsäure-methylester zu denken. Für seine Bildung wird von *Fr. Fichter*¹⁾ das intermediäre Auftreten von Peressigsäure, CH_3COOOH , verantwortlich gemacht. Auf Grund dieser Hypothese wurden nun Versuche angestellt, bei denen Peressigsäure mit Bromiden bzw. Bromwasserstoff zur Reaktion gelangte, in der Erwartung, dass eine Umsetzung eintrete nach der Gleichung



Die Darstellung der Peressigsäure aus ca. 100-proz. Wasserstoffperoxyd und Essigsäure-anhydrid geschah nach den Angaben von *D'Ans* und *Frey*²⁾, nur hat es sich als sicherer und ohne Nachteil für die Ausbeute herausgestellt, dass man nicht die Schwefelsäure zu dem Gemisch von Essigsäure-anhydrid und Wasserstoffperoxyd zugibt, sondern umgekehrt zu dem gekühlten Gemisch von Essigsäure-anhydrid und Schwefelsäure das Wasserstoffperoxyd allmählich zusetzt.

Es ergaben so 51 gr H_2O_2 (97,7%)
75 gr Essigsäure-anhydrid
und 16,7 gr H_2SO_4

nach der Destillation im Vakuum 11 gr Peressigsäure (80%).

Die Zersetzungsversuche wurden nun mit einer Suspension von Natriumbromid in Eisessig vorgenommen. Natriumbromid wurde gewählt, weil dabei die Oxydation durch die Peressigsäure zu Brom nicht so heftig verläuft, wie die Oxydation des Kaliumjodids zu Jod. Zudem kam die Peressigsäure im Überschuss zur Verwendung.

Versuch: Zu 20 gr Peressigsäure, mit Eisessig verdünnt, wurde in einem Dreihalskolben 14 gr Natriumbromid in Eisessig suspendiert zugegeben. Durch den Kolben perlte ein langsamer Stickstoffstrom, der die sich entwickelnden Gase führt durch

1. einen Rückflusskühler,
2. eine Waschflasche mit Kaliumhydroxyd,
3. ein Absorptionsgefäß mit rotem Phosphor in 50° warmem Wasser,
4. einen Kaliapparat mit Kaliumhydroxyd,
5. zwei Absorptionsgefäße mit der ätherischen Lösung von Dimethylanilin.

Der durch Bromabscheidung gelb gefärbte Kolbeninhalt trat beim Erwärmen bis auf 60° in lebhafte Reaktion, indem hier unter Gasentwicklung der Zerfall der Peressigsäure einsetzte. Die Innentemperatur stieg bis zum Siedepunkt des Eisessigs. Die Reaktion dauerte ca. 10 Minuten.

Zur Aufarbeitung wurde die ätherische Dimethylanilinlösung wie bei den elektrochemischen Versuchen eingeengt, der Rückstand mit wenig Methylalkohol aufgenommen und mit Äther gefällt. Es wurden 0,62 gr eines Bromids gewonnen, das den für Trimethyl-phenyl-

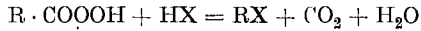
¹⁾ Trans. Am. Electrochem. Soc. **45**, 143 (1924).

²⁾ B. **45**, 1848 (1912).

ammoniumbromid $C_9H_{14}NBr$ verlangten Schmelzpunkt 204° zeigte, der auch im Gemisch mit dem aus der Elektrolyse gewonnenen Produkt keine Depression aufwies.

0,1764 gr Subst. gaben 0,1532 gr AgBr
 $C_9H_{14}NBr$ Ber. Br 37,03% Gef. Br 36,96%

Die Versuche zeigen klar, dass man also in der Tat die Bildung von Alkylhalogeniden bei der *Kolbe'schen* Synthese in Gegenwart von Halogenen durch die Reaktion einer Persäure auf eine Halogenwasserstoffsäure nachahmen kann, und dass sie demgemäss dem intermediären Auftreten einer Persäure an der Anode zuzuschreiben ist, die nach der Gleichung



reagiert.

Die elektrochemischen Versuche arbeiten freilich nicht mit Jod- oder Bromwasserstoff, sondern teilweise mit elementarem Jod bzw. Brom, teilweise mit Kaliumjodid bzw. Natriumbromid. Dabei ist aber wohl zu bedenken, dass bei der Kaliumacetat-elektrolyse in der Umgebung der Anode die Lösung Bicarbonat enthält und warm wird, so dass die Bildung von Carbonat und damit die Entstehung von Kaliumjodid bzw. Natriumbromid aus dem vorhandenen Jod oder Brom sofort erfolgen kann. In der der Anode zunächstliegenden Flüssigkeitsschicht müssen ausserdem aus den Salzen freie Säuren entstehen; das Zusammentreffen von Peressigsäure und Jod- bzw. Bromwasserstoff liegt also völlig im Bereich der Möglichkeit.

Bedenkt man ferner die äusserst bescheidene Ausbeute an Methylhalogenid bei den elektrochemischen Versuchen, so ist die eben gebotene Erklärung durch die intermediäre Peressigsäurebildung und das geeignete Ineingreifen der verschiedenen teils alkalische, teils saure Reaktion verlangenden Prozesse mindestens so wahrscheinlich als die *Kaufler'sche*.

Somit fallen die Bedenken, die sich auf Grund der *Kaufler-Herzog'schen* Versuche bislang gegen die Peroxydhypothese erhoben haben, dahin. Jene macht zur Voraussetzung:

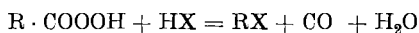
1. die Annahme vorübergehender Existenz entladener Acetat-anionen,
 2. die Annahme des Zerfalls der Acetat-anionen in Methyl und Kohlendioxyd,

3. die Annahme kurz dauernder Existenz freier Methylradikale.
 Keines dieser drei Postulate ist durch einen direkten Versuch nachzuprüfen. Unsere Hypothese verlangt, dass an der Anode sich vorübergehend Peressigsäure bildet; das ist bis jetzt experimentell noch nicht bewiesen. Aber die Bildung der Persulfate, Percarbonate, Perphosphate, der Benzolsulfo-persäure usw. sind durchaus analog und können als Stütze dieser Annahme gelten. Alles übrige, die Umwandlung der Peressigsäure in Halogenalkyl, lässt sich experimentell Schritt für Schritt verfolgen und bietet chemisch keinerlei Schwierigkeiten.

Zusammenfassung.

1. Es wurde durch quantitative Versuche gezeigt, dass die bei der elektrochemischen *Kolbe*'schen Synthese in Gegenwart von Halogenen auftretenden Alkylhalogenide mit einer Stromausbeute (0,5%) gebildet werden, die weit unter der für die Bildung der Nebenprodukte der *Kolbe*'schen Synthese festgestellten Stromausbeute (2—3%) bleibt.

2. Die Bildung der Alkylhalogenide lässt sich so verstehen, dass eine an der Anode intermediär auftretende Persäure mit Halogenwasserstoff reagiert nach:



Synthetisch hergestellte Peressigsäure reagiert mit Natriumbromid glatt nach dieser Gleichung unter Bildung von Methylbromid.

3. Die *Kaufler*'schen Versuche, die bisher als Beweis für das Auftreten freier Alkylradikale bei der *Kolbe*'schen Synthese aufgefasst wurden, lassen sich demnach in einfacher Weise durch die primäre Bildung von Persäuren an der Anode erklären.

Es sei mir an dieser Stelle gestattet, Herrn Prof. Dr. *Fr. Fichter*, auf dessen Anregung diese Arbeit entstand, für seine zahlreichen Ratschläge und sein stetes Interesse herzlichst zu danken.

Basel, Anstalt für Anorganische Chemie.

 Polysaccharide XXXIII ¹⁾.

Über enzymatischen Abbau von Kunstseide und nativer Cellulose

von P. Karrer, P. Schubert und W. Wehrli.

(24. IX. 25.)

Über die enzymatische Verzuckerung umgefällter Cellulose haben *P. Karrer* und *H. Illing*²⁾ in einer Vorstudie zu dieser Arbeit kürzlich Einiges mitgeteilt. Es hatte sich gezeigt, dass sowohl Kupferseide als auch Baumwolle, die aus dem Xanthogenat regeneriert oder aus Calciumrhodanidlösung umgelöst worden war, durch das Ferment, das im Hepatopankreassaft der Weinbergschnecke vorkommt, praktisch vollkommen in Glucose abgebaut wird. Die genauer untersuchte enzymatische Spaltung der Kupferseide verlief nach ähnlichen Gesetzen wie der fermentative Licheninabbau: zunächst folgt sie auf eine kurze Strecke annähernd (nicht genau) dem Gesetz der monomolekularen Reaktion, darauf im zweiten Drittel des Abbaues der Regel von *Schütz*, d. h. es wird die gespaltene Substratmenge proportional der Quadratwurzel aus der Spaltungszeit. Zwischen Fermentmenge und Schnellig-

¹⁾ XXXII. Mitteilung Helv. **8**, 245 (1925).

²⁾ Koll. Z. **36**, 91 (1925), Ergänzungsbd.; Helv. **8**, 245 (1925).

keit der Verzuckerung bestand die Beziehung, dass innerhalb des 10- bis 40-proz. Abbaues die doppelte Enzymquantität in gleicher Zeit ca. 1,5mal mehr Cellulose zerstörte, als die einfache Fermentmenge.

I. Einfluss der Micellarstruktur auf die Enzymfestigkeit umgefällter Cellulose. (Vergl. auch die Mikrophotographien über partiell verdaute Kupferseide Seite 800).

Ein erstes Ergebnis der vorliegenden Arbeit ist die Feststellung, dass die Art der Cellulose-Umfallung von grossem Einfluss auf ihre enzymatische Spaltbarkeit ist.

In dem folgenden Versuch wurden in dieser Hinsicht verglichen:

a) Eine Kupferseide „Küttner“, 120 den., für deren Überlassung wir Hrn. *W. Vieweg* zu Dank verpflichtet sind.

b) Baumwolle, die wir aus Kupferoxydammoniak umgefällt haben.

c) Cellulose, die aus dem Xanthogenat durch sehr sorgfältiges Ausfällen in stark verdünnter Lösung bereitet war, und sich durch lockere Beschaffenheit auszeichnete.

d) Eine feinfaserige Kupferseide „Zellvag“, die wir ebenfalls Hrn. *Vieweg* verdanken.

Je 0,2 gr dieser Cellulosearten, 2 cm³ Enzymlösung¹⁾, 3 cm³ Phosphatpuffer (p_H = 5,28), 15 cm³ Wasser und etwas Toluol blieben während 4 Tagen im Brutschrank bei 36° stehen.

Dann betrug der Abbau:

| | Abbau |
|--|-----------|
| Kupferseide Küttner 120 den. | 10,1% |
| Cellulose aus Kupferoxydammoniak | 7,8% |
| Cellulose aus Viscose | 57,5% |
| Kupferseide Zellvag, feinfaserig | ca. 40,0% |

Die grossen Unterschiede, welche zwischen verschiedenartig umgefällten Cellulosen in bezug auf die Enzymfestigkeit bestehen, führen zunächst zur Schlussfolgerung, dass man stets mit dem gleichen Cellulosesubstrat arbeiten muss, wenn Cellulasemengen quantitativ verglichen werden sollen; die Aufstellung von Masseinheiten für Cellulase hat nur dann Sinn und Zweck, wenn die Celluloseart, an der die Messungen erfolgen, einheitlich festgelegt ist.

Umgefällte Cellulosen besitzen bekanntlich alle die nämlichen Interferenzen im Röntgendiagramm, sind also chemisch identisch. Die vier Produkte, die wir zu den vorstehend beschriebenen Versuchen verwendeten, besaßen alle sehr geringe Kupferzahl und zeigten also auch im Grad des Abbaues keine erheblichen Differenzen. Die Verschiedenheit ihrer Enzymresistenz kann daher nur in ihrer physikalischen Struktur, in der Lagerung der Micelle, und der davon abhängigen aktiven Oberfläche, begründet sein.

¹⁾ 2 cm³ Lösung enthielten ungefähr das Enzym aus einer Schnecke.

Die grobe Zerteilungsform der Cellulose ist auf ihre Enzymresistenz von geringerem Einfluss als die Micellarstruktur; denn unter vollkommen gleichen Bedingungen erzeugte Kupferseiden von verschiedenem Titer werden annähernd gleich rasch abgebaut:

Je 0,2 gr gleichartig hergestellte Kupferseide von 80 den., 120 den. und 180 den. werden mit gleicher Enzymmenge 4 Tage im Brutschrank gehalten. Dann betrug der Abbau:

| | | | | |
|-------------|---------|-------------|-------|-------|
| Kupferseide | 80 den. | | 20,5% | Abbau |
| „ | 120 | „ | 17,7% | „ |
| „ | 180 | „ | 19,2% | „ |

II. Einfluss der Enzymkonzentration auf die Schnelligkeit des Abbaues umgefällter Cellulose.

Bei der fermentativen Hydrolyse eines gelösten Substrates hat die Enzymverdünnung auf die Schnelligkeit des Abbaues meist nur einen geringen Einfluss; gleiche Fermentmengen hydrolysieren dort annähernd gleich rasch, gleichgültig, ob das Substrat in etwas mehr oder weniger Wasser aufgelöst ist. Dies trifft, wie wir feststellten, auch für den enzymatischen Reserve-cellulose-Abbau (Lichenin) zu.

Für die enzymatische Verzuckerung umgefällter Gerüstcellulose, also auch der Kunstseide, ist die Konzentration der Fermentlösung nicht gleichgültig. Konzentrierte Enzymlösungen spalten, bei gleichem absolutem Enzymgehalt, viel rascher, als verdünnte. Die Ursache dieser auffallenden Erscheinung liegt wohl darin, dass das Ferment aus konzentrierter Lösung von dem unlöslichen Substrat schneller und vollkommener adsorbiert wird als aus verdünnter:

a) Versuch mit Kupferseide. Je 0,2 gr dieser Seide (Zellvag) wurden mit 2 cm³ Enzymlösung (enthaltend ca. 1/2 Schnecke), mit 0,5 cm³ bis 3 cm³ Phosphatpuffer (p_H = 5,28) und mit verschieden bemessenen Wassermengen versetzt und 3mal 24 Stunden bei 36° im Brutschrank gehalten. Hernach dienten aliquote Teile der fermentierten Lösungen zur Bestimmung der gebildeten Glucose (Methode *Bertrand*), und damit des erreichten Abbaues:

| | | | | | | | | |
|--|------|------|------|------|------|------|------|------|
| Angewandte Kupferseide in gr . . . | 0,2 | 0,2 | 0,2 | 0,2 | 0,2 | 0,2 | 0,2 | 0,2 |
| Angewandte Fermentmenge in cm ³ | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 |
| Flüssigkeitsvolumen | 2,5 | 5 | 10 | 20 | 50 | 100 | 150 | 300 |
| Abbau in % | 51,2 | 52,0 | 52,0 | 50,2 | 43,6 | 37,3 | 35,4 | 28,7 |

Wenn man von dem ersten Versuch mit nur 2,5 cm³ Flüssigkeit absieht, der — wohl wegen nicht vollkommener Benetzung der Kupferseide durch die geringe Flüssigkeitsmenge — aus der Reihe herausfällt, so ergibt sich für zunehmende Enzymverdünnung eine starke Abnahme der prozentualen Spaltung. Diese Abnahme ist für hohe Abbauwerte geringer als für niedere; diese Erscheinung ist wahrscheinlich eine Folge

des Umstandes, dass sich die enzymatische Verzuckerung der Cellulose oberhalb 40-proz. Spaltung rasch verlangsamt.

Aus der graphischen Darstellung der Abbauversuche (Fig. 1) kann man ersehen, dass unterhalb des 50-proz. Abbaues eine Verdoppelung der Flüssigkeitsmenge die Spaltung stets um denselben Betrag, in unserem Beispiel um 5%, herabsetzt.

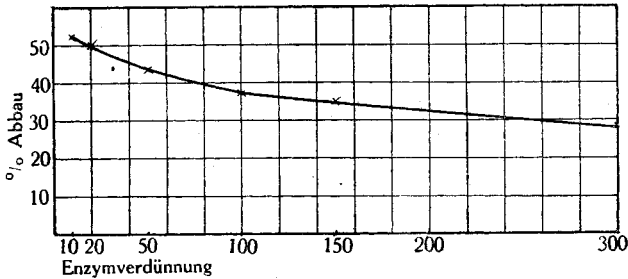


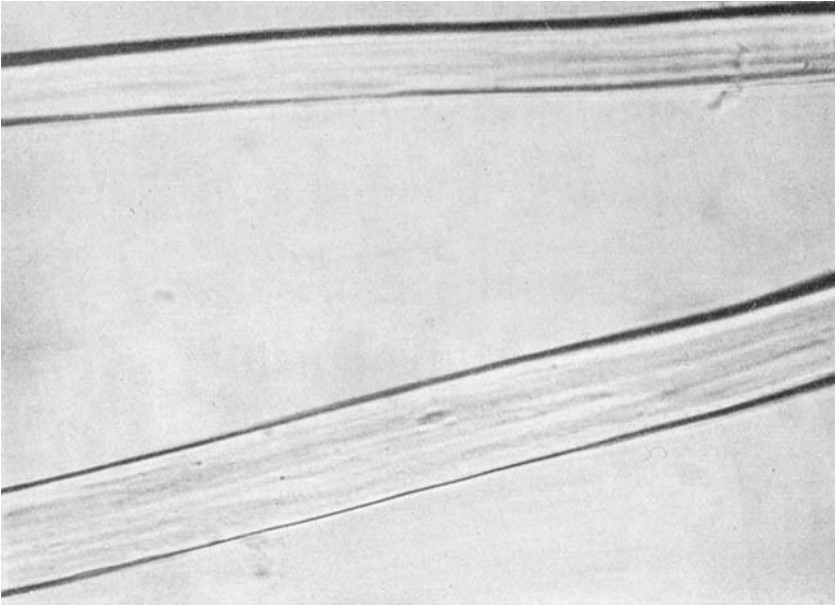
Fig. 1.

| | | | | | | | |
|--------------------------------------|------|------|----|----|----|-----|-----|
| Volumen in cm ³ | 5 | 10 | 20 | 40 | 80 | 160 | 320 |
| Abbau in % | 52,0 | 52,0 | 50 | 45 | 40 | 35 | 30 |
| Differenz | | | 2% | 5% | 5% | 5% | 5% |

Man kann dieses Ergebnis auch so aussprechen: wächst die Verdünnung der Fermentlösung in geometrischer Progression, so nimmt die Spaltung in arithmetrischer Progression ab, das heisst, der Abbau $A = -k \cdot \log V$. ($V = \text{Volumen}$). Dies wird verständlich, wenn man die nahe liegende Annahme macht, die Verzuckerung der Cellulose verlaufe proportional der Häufigkeit, mit der das Enzym Gelegenheit hat, mit dem Substrat zusammenzutreffen.

b) Versuch mit Viscose-cellulose. Für den Abbau von Cellulose, die aus Viscose regeneriert wurde, liegen die Verzuckerungsverhältnisse ganz analog. Gemische von je 0,2 gr Kohlenhydrat, 2 cm³ Enzymlösung (1/2 Schnecke), 0,5—5 cm³ Phosphatpuffer und 0—475 cm³ Wasser wurden 4mal 24 Stunden bei 36° gehalten (Toluolzusatz). Der Abbau war hernach folgender:

| | | | | | | | | |
|--|------|------|------|-------------------------|------|------|------|------|
| Angewandte Viscose-cellulose in gr | 0,2 | 0,2 | 0,2 | 0,2 | 0,2 | 0,2 | 0,2 | 0,2 |
| Angewandte Fermentmenge in cm ³ | 2,0 | 2,0 | 2,0 | 2,0 | 2,0 | 2,0 | 2,0 | 2,0 |
| Flüssigkeitsvolumen in cm ³ | 2,5 | 5 | 10 | 20 | 40 | 80 | 160 | 320 |
| Abbau in % | 52,2 | 54,0 | 54,4 | 51,8 | 46,0 | 41,0 | 35,2 | 29,3 |
| Differenz im Abbau | | | | 2,6 | 5,8 | 5,0 | 5,8 | 5,9 |
| | | | | (Vergl. Fig. 2 Kurve A) | | | | |



Kupferseide 120 den. 700-fach vergrößert, nicht mit Enzym behandelt.



Kupferseide 120 den. 700-fach vergrößert, mit Enzym behandelt.

In solcher Versuchsanordnung lässt sich der Einfluss der Enzymverdünnung nur innerhalb eines beschränkten Abbaubereiches genauer verfolgen; denn ist die Cellulosespaltung schon recht weit gediehen, so wirkt die hohe Zuckerkonzentration der Fermentierung entgegen und hebt damit den Einfluss der stärkeren Enzymkonzentration ganz oder teilweise auf. Andererseits wird in sehr verdünnten Lösungen der Zuckergehalt so klein, dass die Titrationsfehler und der etwas abnorme Verlauf des Cellulose-Abbaues zu Beginn der Hydrolyse ins Gewicht fallen. Daher haben wir den vorstehenden Versuch dadurch ergänzt, dass wir ihn mit den höheren Enzymkonzentrationen nochmals wiederholten, die Fermentierungszeit aber von vier auf zwei Tage verkürzten und gleichzeitig ein schwerer abbaubares Cellulosepräparat wählten. Damit erreichten wir, dass der Abbau nicht so schnell fortschritt und der Einfluss höherer Enzymkonzentration ebenfalls anschaulich wurde. Andererseits setzten wir auch mit den sehr verdünnten Fermentlösungen nochmals einen analogen Versuch an, dehnten aber die Spaltungszeit auf 6mal 24 Stunden aus. Hierdurch stieg der Abbau so weit an, dass er sich mit grösserer Zuverlässigkeit bestimmen liess.

Spaltungszeit 48 Stunden (Vergl. Fig. 2, Kurve B):

| | | | | | |
|--|------|------|------|-----|-----|
| Angewandte Cellulose in gr | 0,2 | 0,2 | 0,2 | 0,2 | 0,2 |
| Angewandte Fermentmenge in cm ³ | 2,0 | 2,0 | 2,0 | 2,0 | 2,0 |
| Flüssigkeitsvolumen in cm ³ | 2,5 | 5 | 10 | 20 | 40 |
| Abbau in % | 13,5 | 15,3 | 12,4 | 9,5 | 7,4 |
| Differenz im Abbau | | | 3,1 | 3,0 | 2,1 |

Spaltungszeit 144 Stunden (Vergl. Fig. 2 Kurve 3):

| | | | | | | |
|--|------|------|------|------|------|------|
| Angewandte Cellulose (Viscose) in gr | 0,2 | 0,2 | 0,2 | 0,2 | 0,2 | 0,2 |
| Angewandte Fermentmenge in cm ³ | 2,0 | 2,0 | 2,0 | 2,0 | 2,0 | 2,0 |
| Flüssigkeitsvolumen in cm ³ | 80 | 120 | 160 | 240 | 320 | 640 |
| Abbau in % | 53,0 | 49,3 | 46,0 | 42,5 | 39,2 | 34,5 |
| Differenz im Abbau | | 7,0 | 6,8 | 4,7 | | |

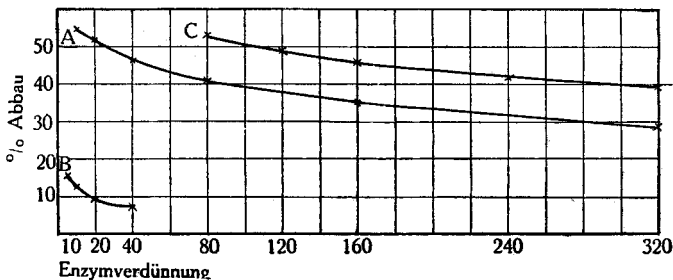


Fig. 2.

Auf Grund dieser Versuche mit Kupferseide und mit Cellulose, die aus dem Xanthogenat regeneriert wurde, kann es nicht zweifelhaft sein, dass umgefällte Cellulose von Cellulase umso schneller angegriffen wird, je höher die Konzentration ist, in der die gegebene Fermentmenge einwirkt. Daraus lassen sich verschiedene Schlüsse ziehen:

1. Bei der Aufstellung von Masseinheiten für Cellulase und bei vergleichenden Messungen des Enzyms sind ganz bestimmte Konzentrationsverhältnisse innezuhalten; das Verhältnis von Cellulose zu Flüssigkeitsvolumen muss stets konstant bleiben.

2. Dasselbe gilt auch für reaktionskinetische Studien. Messungen über die Abhängigkeit der Celluloseverzuckerung von den zur Wirkung gelangenden Fermentmengen können entweder bei konstantem Flüssigkeitsvolumen oder bei gleichbleibender Enzymverdünnung ausgeführt werden, aber die beiden Versuchsanordnungen müssen zu etwas abweichenden Verhältniszahlen führen.

3. Wenn man enzymatisch schwer angreifbare Cellulosepräparate in nützlicher Zeit verzuckern will, ist es notwendig, das Ferment in möglichst hoher Konzentration zu benutzen. Im besondern wird dies für Versuche gelten, die den enzymatischen Abbau nativer Cellulose zum Ziel haben.

4. Im Magen-Darmkanal der Schnecken, Würmer usw. liegt die Cellulase in sehr hoher Konzentration vor; anderseits werden dort durch Resorption der gebildeten Glucose die für einen ungestörten Fortgang des enzymatischen Celluloseabbaues günstigen Verhältnisse geschaffen. Es ist daher verständlich, dass der Schnecke die Verdauung der Cellulose verhältnismässig schnell gelingt. — Man kann sich dies z. B. am Verlauf des oben beschriebenen Versuches B) überlegen. Würde infolge Entfernung des gebildeten Traubenzuckers der enzymatische Abbau ständig in derselben Schnelligkeit wie zu Anfang weiterschreiten, so könnte das Ferment aus einer Schnecke, auf 1,25 cm³ konzentriert, 0,4 gr der betreffenden Cellulose in 4 Tagen zu ca. 80% verdauen. 0,4 gr Reincellulose dürften unter normalen Bedingungen wohl selten innerhalb von 4 Tagen in den Magen-Darmkanal einer Schnecke gelangen.

III. Kinetik des fermentativen Abbaus umgefällter Cellulose.

Die Kinetik der enzymatischen Verzuckerung von Kupferseide hat der eine von uns mit *H. Illing* früher verfolgt¹⁾. Dabei konnte festgestellt werden, dass sich der Abbau trotz vollkommener Unlöslichkeit des Substrates nach bestimmten Gesetzen vollzieht, die in gleicher Art auch für den fermentativen Licheninabbau Gültigkeit haben. Zunächst folgt er annähernd (aber keineswegs genau) der monomolekularen Gleichung, später (bis gegen 50-proz. Spaltung) der Regel von *Schütz*. Die Versuchsfehler sind in den Versuchen mit Cellulose allerdings grösser als in denen mit Lichenin, eine Erscheinung,

¹⁾ Helv. 8, 245 (1925).

die sehr wahrscheinlich mit der Inhomogenität des Substrates zusammenhängt.

Für Cellulose, die aus Xanthogenat regeneriert wurde, bringen die folgenden Messungen den Nachweis, dass sich die Kinetik ihrer enzymatischen Verzuckerung an die der Kupferseide und des Lichenins anschließt:

16 Versuchsgläser mit je 0,2 gr „Viscose-cellulose“ wurden in 4 Serien (A, B, C, D) zusammengestellt.

Zusammensetzung jeder Probe von

| Serie A. | Serie B. | Serie C. | Serie D. |
|--|-------------------------------------|-------------------------------------|------------------------------------|
| 0,2 gr Cellulose | 0,2 gr Cellulose | 0,2 gr Cellulose | 0,2 gr Cellulose |
| 1 cm ³ Enzymlösung | 2 cm ³ Enzymlösung | 4 cm ³ Enzymlösung | 8 cm ³ Enzymlösung |
| 5 cm ³ Phosphatpuffer (pH = 5,28) | 5 cm ³ Phosphatpuffer | 5 cm ³ Phosphatpuffer | 5 cm ³ Phosphatpuffer |
| 14 cm ³ H ₂ O | 13 cm ³ H ₂ O | 11 cm ³ H ₂ O | 7 cm ³ H ₂ O |
| 1 cm ³ Toluol | 1 cm ³ Toluol | 1 cm ³ Toluol | 1 cm ³ Toluol |

Aus jeder Serie wurde nach 72, 174, 216 und 288 Stunden (aufbewahrt bei 36°) eine Probe analysiert. Die Ergebnisse der Titrationen waren folgende:

| Abbauzeit | mg. Glucose | % Abbau | $\frac{l}{t} \log \frac{a}{a-x} \cdot 10^5$ | $\frac{x}{\sqrt{t}}$ |
|-----------------|-------------|---------|---|----------------------|
| Serie A. | | | | |
| 72h | 38,1 | 17 | 112 | 2,0 |
| 174h | | | | |
| 216h | 61,2 | 27,5 | 64,6 | 1,87 |
| 288h | 70,4 | 31,7 | 57,5 | 1,87 |
| Serie B. | | | | |
| 72h | 56,2 | 25,3 | 175 | 2,97 |
| 174h | 70,8 | 31,9 | 95,8 | 2,41 |
| 216h | 84,8 | 38,2 | 96,7 | 2,59 |
| 288h | 94,0 | 42,5 | 83,4 | 2,50 |
| Serie C. | | | | |
| 72h | 77,6 | 34,9 | 258 | 4,11 |
| 174h | 101,2 | 45,5 | 151 | 3,45 |
| 216h | 131,2 | 59,0 | 179 | 4,0 |
| 288h | 141,6 | 63,7 | 152 | 3,75 |
| Serie D. | | | | |
| 72h | 115,2 | 51,8 | 440 | 6,10 |
| 174h | 130,0 | 58,5 | 219 | 4,43 |
| 216h | 139,2 | 62,6 | 197 | 4,25 |
| 288h | 152,0 | 68,4 | 173 | 4,03 |

Über den Zusammenhang von Abbaugrad und Enzymquantität lässt sich der Tabelle entnehmen, dass innerhalb des 10- bis 50-proz. Abbaues die doppelte Enzymmenge 1,4 bis 1,5mal so viel Cellulose verzuckert wie die einfache Enzymmenge zur selben Zeit und im gleichen Flüssigkeitsvolumen. Auch nach dieser Richtung besteht sowohl mit der fermentativen Hydrolyse des Lichenins als mit derjenigen der Kupferseide Übereinstimmung:

| | Enzymmenge | | | | Verhältnis der durch einfache und doppelte Enzymquantität gespaltenen Substratmengen | | |
|-----------|------------|-------|-------|-------|--|-------------|-------------|
| | 1 | 2 | 4 | 8 | | | |
| nach 72h | 17,1% | 25,3% | 34,9% | 51,8% | 1,48 | 1,38 | 1,48 |
| nach 174h | — | 31,9% | 45,5% | 58,5% | | 1,42 | 1,28 |
| nach 216h | 27,5% | 38,2% | 59,0% | 62,6% | 1,43 | 1,53 | 1,06 |
| nach 288h | 31,7% | 42,3% | 63,7% | 68,4% | 1,33 | 1,50 | 1,07 |

Hält man dagegen bei vergleichenden Versuchen, in denen verschiedene Enzymquantitäten auf die gleiche Kunstseidemenge einwirken, nicht das Volumen der Fermentlösungen, sondern die Enzymkonzentration konstant, so muss naturgemäss das Verhältnis der abgebauten Cellulosemengen bei einfacher und doppelter Enzymkonzentration ein etwas anderes sein, als in dem obenstehenden Beispiel. Denn es wurde vorher gezeigt, dass bei absolut gleicher Enzymquantität die Konzentration Einfluss auf die Schnelligkeit des Abbaues hat und konzentrierte Lösungen etwas schneller verzuckern als verdünnte.

Es ist leicht einzusehen, dass sich dieser Einfluss auf die Quotienten der Abbauzahlen in dem Sinn äussern wird, dass sie gegenüber den obenstehenden etwas kleiner werden, wenn statt des Volumens der Fermentlösung deren Konzentration konstant bleibt.

Die Richtigkeit dieser Überlegung erweist folgender Versuch: 8 Versuchskölbchen mit je 0,1 gr Kupferseide wurden in 4 Serien zu 2 Proben zusammengestellt. Die Enzymmengen in den 4 Serien verhielten sich wie 1 : 2 : 4 : 8.

Die Zusammensetzung der einzelnen Proben war folgende:

1. Serie. 0,1 gr Seide, 1 cm³ Enzym (ca. ½ Schnecke), 1 cm³ Phosphatpuffer, 4 cm³ H₂O
2. „ 0,1 gr „ 2 cm³ „ 2 cm³ „ 8 cm³ „
3. „ 0,1 gr „ 4 cm³ „ 4 cm³ „ 16 cm³ „
4. „ 0,1 gr „ 8 cm³ „ 8 cm³ „ 32 cm³ „

Nach 4 Tagen wurde der Abbau in der einen Probe jeder Serie, nach 7 Tagen in der anderen ermittelt:

| | Enzymmenge | | | | Verhältnis der durch einfache und doppelte Enzymquantität gespaltenen Substratmengen | | |
|---------------------|------------|-------|-------|-------|--|------|------|
| | 1 | 2 | 4 | 8 | | | |
| Spaltg. nach 4 Tag. | 15,3% | 22,4% | 33,7% | 42,7% | 1,46 | 1,50 | 1,26 |
| Spaltg. nach 7 Tag. | 24,7% | 33,2% | 43,6% | 50,1% | 1,35 | 1,31 | 1,15 |

Innerhalb des 10- bis 50-proz. Abbaues wird durchschnittlich 1,35mal mehr Kupferseide durch die doppelte als durch die einfache Fermentmenge gespalten. Gegenüber den Versuchen, in denen die Volumina der verschieden starken Enzymlösungen konstant gehalten wurden, und wo das Verhältnis der Abbau-Prozentzahlen im Mittel 1,45 bis 1,5 betrug, ist also, wie vorauszusehen war, eine Reduktion des Quotienten eingetreten.

IV. Verhalten der Viscoseseiden gegen Schneckencellulase.

Im Verlauf der letzten Zeit sind in unserem Laboratorium zahlreiche Präparate verschieden umgefällter Cellulose und eine Reihe von Kunstseiden des Handels in ihrem Verhalten gegen Schneckengerment untersucht worden. Hierbei konnte man feststellen, dass Baumwolle, die wir selber aus Kupferoxydammoniak, aus Calciumrhodanidlösung, aus Viscose, aus kalter, starker Phosphorsäure unter möglichst schonenden Bedingungen umgefällt hatten, von der Schneckencellulase leicht angegriffen wird, ebenso alle untersuchte Handelskupferseiden. Dagegen trafen wir bei verschiedenen Viscoseseiden eigentümliche Verhältnisse an: einige Fabrikmarken werden durch das Ferment leicht, andere sehr wenig verzuckert.

Eine Viscoseseide unbekannter Provenienz und diejenige von *Smia* unterlagen dem enzymatischen Abbau schnell. Dagegen reichte er bei Viscoseseide *Küttner* und derjenigen von *Kelsterbach* selbst nach wochenlanger Einwirkung nicht über wenige Prozente hinaus. Über die Ursache dieser Erscheinung sind wir noch nicht genügend unterrichtet; weitere vergleichende Prüfungen werden zeigen müssen, ob die schwere Angreifbarkeit einzelner Präparate auf Enzymgifte, die in Viscoseseide vorkommen, zurückzuführen sind, oder ob die micellare Struktur des Fadens von massgebendem Einfluss ist.

Ebenso auffallend ist die folgende, an Viscoseseiden gemachte Beobachtung. Es ist bekannt, dass in solchen Geweben bisweilen fehlerhafte sog. „milchige“ Stellen vorkommen, die sich vom übrigen Stoff durch anderen Glanz und verschiedenes Verhalten gegen Farbstoffe unterscheiden und die Seide stark entwerten. Solche Stellen lassen sich durch Schneckencellulase viel leichter hydrolysieren als das fehlerfreie Gewebe. Wir hatten eine Viscose, von welcher der fehlerfreie Anteil innerhalb zweier Monate fast gar nicht abgebaut wurde, die schadhaften Anteile dagegen restlos. In Geweben anderen Ursprungs

zeigen die beiden Anteile wenigstens grosse Differenzen in der Enzymfestigkeit. So bauten 10 cm³ konz. Cellulaselösung (Enzym von ca. 5 Schnecken) 0,1 gr *Kelsterbacher* Viscose, schadhafte Stelle, innerhalb 30 Tagen fast vollkommen (95%) ab, dagegen Faden, die aus demselben Gewebestück stammten, aber weniger geschädigt schienen, unter denselben Bedingungen nur zu 45%.

V. *Enzymatische Verzuckerung nativer Cellulose.*

Eine der Schlussfolgerungen, die aus der Abhängigkeit der fermentativen Hydrolyse umgefällter Cellulose von der Fermentkonzentration im vorstehenden Abschnitt II gezogen worden ist, lautete: „Wenn man enzymatisch schwer angreifbare Cellulosepräparate in nützlicher Zeit verzuckern will, ist es notwendig, das Ferment in möglichst hoher Konzentration zu benutzen. Im besonderen wird dies für Versuche gelten, die den enzymatischen Abbau nativer Cellulose zum Ziel haben.“

Native Cellulose galt bisher als nahezu vollkommen fermentfest. *Seillière*¹⁾ erwähnt ausdrücklich, dass sie im Gegensatz zu solcher, die aus Kupferoxydammoniak umgefällt wurde, durch Schneckenferment nicht verzuckert wird. *P. Karrer*, *B. Joos* und *M. Staub* konnten dann später einmal²⁾ im Zusammenhang mit den Verzuckerungsversuchen an Reservecellulose (Lichenin) auch Watte bis zu 7% enzymatisch abbauen.

Indem wir uns jetzt auf die gewonnenen, erwähnten Erfahrungen stützten und sehr hoch konzentrierte Fermentlösungen benutzten, gelang es, auch die relative Enzymresistenz nativer Cellulose wenigstens teilweise zu überwinden.

Wir beschreiben zunächst in chronologischer Reihenfolge einige Versuche, die für die späteren leitend und wegweisend wurden.

Man legte 0,1 gr reinste Verbandwatte in 4 cm³ mit Phosphat gepufferte Enzymlösung, die das dialysierte Ferment von 4 Schnecken enthielt und bewahrte 2 solche Proben im Brutschrank auf (36°, Toluolzusatz). Durch Titrationen nach *Bertrand* wurde der Abbau in einem Kölbchen nach 4, in den anderen nach 16 Tagen bestimmt:

| Abbauzeit | % Abbau | $\frac{x^3}{\sqrt{t}}$ |
|-----------|---------|------------------------|
| 4 Tage | 12,8% | 6,4 |
| 16 „ | 23,0% | 5,9 |

5 Proben von 0,1 gr reinstem Filtrierpapier wurden mit je 4 cm³ Enzymlösung (enthaltend das Ferment von 4 Schnecken) und 1 cm³ Phosphatpuffer übergossen, und unter Toluolzusatz bei 36° stehen

1) *Compt. rend. Soc. Biol.* **63**, 515 (1907).

2) *Helv.* **6**, 800 und zwar S. 808 (1923).

3) x = Abbau-Prozentzahlen.

gelassen. Der Fortschritt der Spaltung ergab sich durch Analyse der einzelnen Proben zu verschiedenen Zeiten:

| Abbauzeit in Tagen | % Abbau | $\frac{1}{t} \log \frac{a}{a-x}$ | $\frac{x}{\sqrt{t}}$ |
|--------------------|---------|----------------------------------|----------------------|
| 2 | 5,0 | 0,01101 | 3,5 |
| 4 | 8,2 | 0,00926 | 4,1 |
| 8 | 13,8 | 0,00806 | 4,8 |
| 16 | 16,9 | 0,00502 | 4,2 |
| 32 | 20,1 | | 3,6 |

Diese Versuche zeigen, dass Schneckencellulase auch native Cellulose langsam, aber kontinuierlich verdaut, und dass die Kinetik des Abbaues annähernd die nämliche ist, wie die, welche für die enzymatische Verzuckerung der Reservecellulose und der Kunstseide (umgefällte Gerüstcellulose) gilt. Aber trotzdem hier das Enzym von 4 Schnecken, in 2 bis 5 cm³ Flüssigkeit konzentriert, auf 0,1 gr Cellulose einwirkt, erreicht der Abbau nach 32 Tagen nur 20%. Unter der Annahme, dass er auch im weiteren Verlauf der Regel von *Schütz* folgte ($\frac{x}{\sqrt{t}}$ als 4,0 angenommen), könnte er, wie sich berechnen lässt, erst in ca. 700 Tagen zu Ende sein. In Wirklichkeit würde die vollständige Verzuckerung wohl noch längere Zeit beanspruchen, da die Fermentation in höheren Abbaustadien langsamer wird.

Ein besserer Erfolg war darum nur dann zu erwarten, wenn auch das Verhältnis von Cellulose zu Enzymmenge im Sinn einer erheblichen Vergrößerung der letzteren verschoben wurde.

Aber zahlreiche Versuche zeigten, dass damit keineswegs alle Schwierigkeiten, welche die fermentative Verdauung nativer Cellulose bereitet, aus dem Wege geräumt sind; denn auch bei Benutzung sehr grosser Enzymquantitäten gelang es uns bisher nicht, Baumwolle oder Filtrierpapier über 30% abzubauen.

Zur Kenntnis der Cellulose.

a) Masseinheiten.

Aus den vorbeschriebenen Versuchen ging hervor, dass sich die enzymatische Verzuckerung nativer und umgefällter Cellulose nach analogen Gesetzen wie diejenige des Lichenins vollzieht; bei der Aufstellung von Cellulase-Massen, die eine Untersuchung der Cellulase-wirkung in quantitativer Beziehung ermöglichen soll, möchten wir uns daher eng an die Lichenase-Masse anschliessen.

Es wird zweckmässig sein, das Ferment, das auf native Cellulose einwirkt, mit anderem Mass zu messen, als dasjenige, das umgefällte Cellulose verzuckert; einerseits um der Abklärung der Frage, ob natürliche und mercerisierte Cellulose chemisch verschieden oder identisch

sind, nicht vorzugreifen, und andererseits aus praktischen Gründen, weil die Enzymresistenz nativer und umgefällter Cellulose zu weit auseinander gehen.

Der fermentative Abbau nativer Cellulose bedarf einer weiteren Abklärung, bevor für das Ferment, das ihn bewirkt, eine Masseinheit aufgestellt wird. Diese später noch festzusetzende Grösse soll die Bezeichnung „Grosse Cellulase-einheit“ erhalten. Das Ferment, das umgefällte Cellulose verdaut, messen wir mit der „kleinen Cellulase-einheit“.

Wir haben gesehen, dass für die Schnelligkeit der enzymatischen Celluloseverzuckerung neben der absoluten Fermentmenge auch die Konzentration des Fermentes von Einfluss ist; ebenso die Art des Cellulosesubstrates. Beiden wird in der Definition der Masse Rechnung zu tragen sein. Als Standardpräparat umgefällter Cellulose schlagen wir die „faserige Kupferseide Zellvag“, die leicht fermentiert wird und stets in derselben Art zu beschaffen ist, vor.

Dann definieren wir:

Kleine Cellulase-einheit. Darunter ist die Cellulosemenge verstanden, die in 50 cm³ Flüssigkeit 1 gr faserige Kupferseide „Zellvag“ innerhalb 96 Stunden bei 36° und p_H=5,28 (Phosphatpuffer) zu 20% abbaut. Sie dient ausschliesslich zur Bestimmung des Fermentes, das umgefällte Cellulose verzuckert.

Kleiner Cellulasewert=Anzahl kleiner Cellulase-einheiten in 100 mgr Trockensubstanz.

Aus einem beliebigen Abbau a%, der unter den definierten Bedingungen (1 gr Substanz auf 50 cm³ Fermentflüssigkeit, p_H=5,28, 36°) nach 96 Stunden erreicht wird, lässt sich die Zahl der Cellulase-einheiten dann wie folgt berechnen:

Da die doppelte Enzymmenge innerhalb des 10- bis 50-proz. Abbaues in derselben Zeit ungefähr 1,5mal so viel Cellulose verzuckert wie die einfache Enzymquantität, so entspricht einer Fermentmenge 2ⁿ ein Abbau von 20 × 1,5ⁿ%. Der im Versuch erreichte Abbau a% lässt sich daher darstellen als

$$a = 20 \times 1,5^n$$

Daraus ergibt sich die Unbekannte n, deren Potenz von 2 (2ⁿ) zu der Zahl der gesuchten Cellulase-einheiten führt.

So entsprechen:

| | | | | | |
|------|------|----|----|-----|---------------------|
| 0,25 | 0,5 | 1 | 2 | 4 | Cellulase-einheiten |
| 8,7 | 13,0 | 20 | 30 | 45% | Abbau |

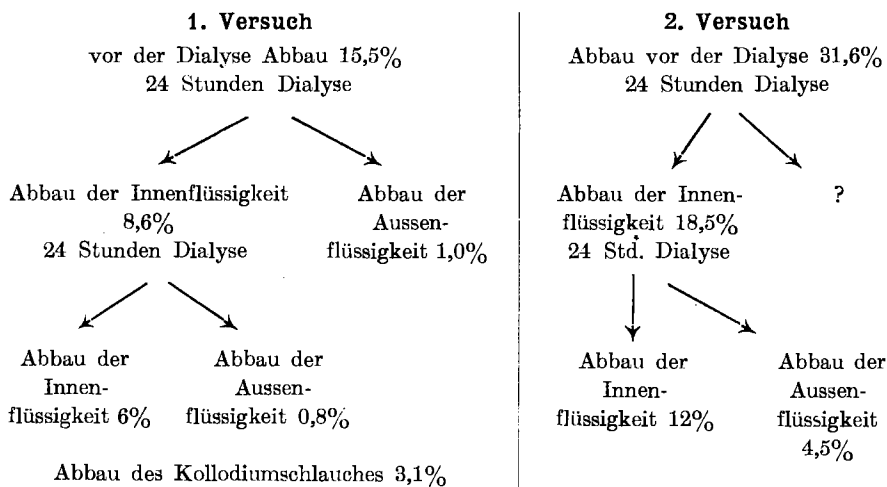
b) Verhalten der Cellulase gegen Adsorbentien.

Wie Schneckenlichenase wird auch Schneckencellulase in der Reinheitsform, in welcher sie sich im dialysierten Hepatopankreassaft vorfindet, von Kaolin nicht adsorbiert, wohl aber von verschiedenen

Tonerdepräparaten und basischem Aluminiumsulfat. Daraus lässt sie sich grossenteils durch Phosphate wieder ablösen.

Die Dialyse der Cellulaselösungen in Pergament und Kollodiumschläuchen ist mit grossen Verlusten verknüpft, die sich teilweise durch eine Diffusion des Enzyms, hauptsächlich aber durch dessen Adsorption an der Membran erklären. Darüber gibt der folgende qualitative Versuch Aufschluss:

25 cm³ Fermentlösung wurden in einem Kollodiumschlauch gegen 250 cm³ destilliertes Wasser dialysiert. 5 cm³ dieser Cellulaselösung bauten vor der Dialyse 0,2 gr Kupferseide in 96 Stunden in 20 cm³ Flüssigkeit zu 15,5% ab. Nach 24-stündiger Dialyse fermentierte der fünfte Teil des Kollodiumsäckcheninhaltes 0,2 gr Kupferseide unter den gleichen Bedingungen noch zu 8,6%, nach 48 Stunden Dialyse nur noch zu 6,0%. Brachte man nun den gut abgespülten Kollodiumschlauch mit 0,2 gr Kupferseide und 20 cm³ Wasser in Berührung, so liess sich nach 96 Stunden ein Celluloseabbau von 3,1% feststellen, und auch die Aussenflüssigkeit des Dialysierversuches baute Cellulose etwas ab.



c) Verhalten der Cellulase gegen Temperaturerhöhung.

Das dialysierte Ferment von 6 Schnecken wurde auf 60 cm³ Flüssigkeit gebracht, diese in 6 Portionen à 10 cm³ eingeteilt, jede Portion mit 5 cm³ Phosphatpuffer (p_H=5,28) gemischt und dann die 6 Enzymlösungen je eine Stunde lang auf verschieden hohe Temperaturen (35°, 40°, 45°, 50°, 55°, 60°) erhitzt.

Hierauf legte man in jede 0,5 gr faserige Kupferseide „Zellvag“ und liess 96 Stunden stehen. Nach dieser Zeit vorgenommene Titrations zeigten folgenden Abbau:

| | | | | | | |
|---|-------|-------|-------|-----|-----|------|
| Temperatur der Vorerwärmung des Enzyms: | 35° | 40° | 45° | 50° | 55° | 60° |
| Abbau | 17,2% | 16,8% | 16,2% | 15% | 7% | 3,2% |

Der Versuch lehrt, dass schon Temperaturen von 45° bis 50° die Cellulase innerhalb einer Stunde merklich schwächen; bei 55° ist die Schädigung bereits sehr stark und bei 60° ist nur noch eine geringe Aktivität übrig geblieben.

Die Thermostabilität der Cellulase wird wahrscheinlich von ihren Begleitstoffen und künstlichen Zusätzen beeinflusst werden können.

Zürich, Chemisches Institut der Universität.

Über die Einwirkung verschiedener Diamine auf Naphtalsäure-anhydrid

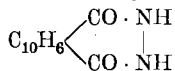
von A. Bistrzycki und Joseph Risi.

(25. IX. 25.)

In den letzten Jahren hat der eine von uns mit mehreren Mitarbeitern das Verhalten einer Reihe von Dicarbonsäure-anhydriden und Dicarbonsäuren verschiedener Art gegen aromatische o-Diamine eingehend studiert im Anschluss an ältere Arbeiten von *Anderlini*¹⁾, *R. Meyer*²⁾, *Thiele*³⁾ und *Rupe*⁴⁾. Die im hiesigen Laboratorium untersuchten Dicarbonsäure-anhydride oder Dicarbonsäuren selbst waren: Phtalsäure-anhydrid, Tetrachlor-phtalsäure, Nicotinsäure⁵⁾, die Anhydride der Diphenylmalein-, der Homophtal- und Diphen-säure⁶⁾, endlich Diphenyl-bernsteinsäure-anhydrid⁷⁾.

Wir haben uns nun dem Naphtalsäure-anhydrid zugewandt, das als Anhydrid einer peri-Dicarbonsäure den vorgenannten Anhydriden gegenüber eine besondere Stellung einnimmt. Die vorliegende Arbeit bezweckt, sein Verhalten gegen Hydrazinhydrat, Äthylendiamin und aromatische o-Diaminen festzustellen und es mit dem in dieser Hinsicht bereits bekannten Verhalten des Phtalsäure-anhydrids zu vergleichen.

1,8-Naphtal-hydrazid,



Man kennt bis jetzt drei Hydrazinabkömmlinge der Phtalsäure⁸⁾: das Phtal-hydrazid von *Foersterling*⁹⁾ (I), das N-Amino-phtalimid von

¹⁾ Atti Accad. Lincei [5] 2, I, 425 (1893); C. 1893, II, 200.

²⁾ A. 327, 1 (1903).

³⁾ *Thiele* und *Falk*, A. 347, 114 (1906).

⁴⁾ *Rupe* und *Wetter*, Diss. des letztern, Basel (1902).

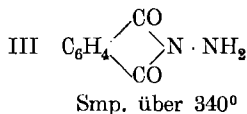
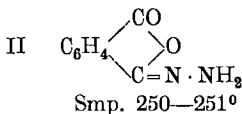
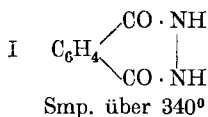
⁵⁾ *Bistrzycki* und *Lecco*, Helv. 4, 427 (1921).

⁶⁾ *Bistrzycki* und *Fässler*, Helv. 6, 519 (1923).

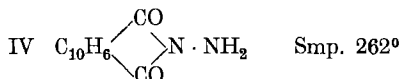
⁷⁾ *Bistrzycki* und *Meyenberg*, Diss. des letztern, Freiburg (Schweiz) 1924.

⁸⁾ Vergl. hierüber, sowie über andere Einzelheiten der vorliegenden Abhandlung: *Joseph Risi*, Diss. Freiburg (Schweiz) 1925. ⁹⁾ J. pr. [2] 51, 371 (1895).

v. *Rothenburg*¹⁾ (II) und das sym. N-Amino-phtalimid von *Mihailescu* und *Florescu*²⁾ (III).



Aus dem Naphtalsäure-anhydrid ist bisher nur ein Hydrazinderivat hergestellt und sehr ausführlich untersucht worden und zwar von *Ostrogovich* und *Mihailescu*³⁾, welche diesen Körper N-Aminonaphtalimid nennen und ihm die Formel IV zuerteilen.



Sie erhielten ihn, indem sie zu einer kochenden Lösung des Anhydrids in Eisessig eine heisse wässrige Lösung von Hydrazinsulfat und Natriumacetat hinzusetzten und kurze Zeit kochten. Wir haben das N-Aminonaphtalimid in gleicher Weise hergestellt, auch seine Benzalverbindung (Smp. 206^o) durch kurzes Kochen desselben mit überschüssigem Benzaldehyd erhalten und können die Angaben der genannten Autoren bestätigen.

Wir sind nun zu einem isomeren Hydrazinderivat gelangt, indem wir 4,2 gr Naphtalsäure-anhydrid⁴⁾ (1 Mol.) in 30 cm³ kochendem abs. Alkohol aufschlammten und mit einer Mischung von 1,6 gr Hydrazinhydrat⁵⁾ (1½ Mol.) und 6 cm³ Alkohol allmählich versetzten. Aus der zunächst entstehenden klaren Lösung schied sich alsbald ein dicker, etwas gelblich gefärbter Krystallbrei ab, der aus kleinen Blättchen bestand. Das Gemisch wurde aufgeköcht und die Mutterlauge nach dem Erkalten abfiltriert. Das quantitativ erhaltene Rohprodukt wurde aus Alkohol umkrystallisiert.

Die Verbindung ist beim Kochen leicht löslich in Eisessig oder Aceton, weniger in Alkohol, aus dem sie in der Hitze in Blättchen, in der Kälte in an beiden Enden abgestumpften, schwach gelben (unter dem Mikroskop farblos erscheinenden) Nadeln auskrystallisiert. Beide Formen schmelzen bei 254—255^o unter schon vorher beginnender Dunkelfärbung. Im Badbecher⁶⁾ für sich auf 270—280^o erhitzt, liefert die Verbindung eine Schmelze, aus der sie unverändert zurückgewonnen werden kann. In kochendem Wasser ist die Substanz sehr wenig löslich;

¹⁾ B. 27, 691 (1894).

²⁾ Bull. Sec. Sci. Acad. Roumaine 8, 303 (1923); C. 1924, II, 1590.

³⁾ G. 41, II, 757 (1912); C. 1912, I, 813.

⁴⁾ Die Naphtalsäure wurde nach *Graebe* und *Gfeller*, B. 25, 653 (1892), dargestellt und durch Krystallisation aus Alkohol anhydriert.

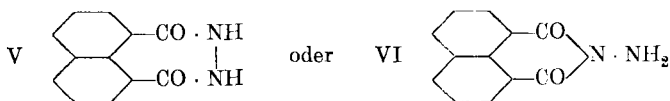
⁵⁾ In der Qualität „90% technisch“ von *Kahlbaum*, Berlin.

⁶⁾ *Bistrzycki*, Ch. Z. 48, 74 (1924).

diese Lösung reagiert schwach sauer. Von kalter konz. Schwefelsäure wird der Körper mit blauer Fluorescenz unzersetzt aufgenommen. Bei 110° getrocknet.

0,1684 gr Subst. gaben 0,4204 gr CO₂ und 0,0624 gr H₂O
 0,1792 gr Subst. gaben 23,2 cm³ N₂ (25°, 710 mm)
 C₁₂H₈O₂N₂ Ber. C 67,92 H 3,77 N 13,20%
 Gef. „ 68,08 „ 4,15 „ 13,39%

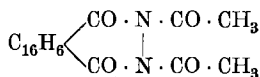
Der Analyse zufolge ist das Produkt unter Austritt einer Molekel Wasser aus den Komponenten entstanden. Es ist in kochender Sodalösung unlöslich, leicht dagegen löslich in verdünnter, warmer Kalilauge oder schon in kalter, verdünnter Salzsäure. Danach kann man für dasselbe die Formel V oder VI in Betracht ziehen.



Um zwischen diesen zu entscheiden, wurde versucht, ob sich die Verbindung mit einer zweiten Molekel des Anhydrides vereinigen liesse, wie das nach Formel VI zu erwarten wäre; doch gelang dies nicht, weder durch Zusammenbringen der Komponenten in heisser alkoholischer Aufschlammung, noch durch Zusammenschmelzen derselben bei 270 bis 280°. Eine Verbindung der Formel VI sollte ferner mit Benzaldehyd reagieren, was jedoch nicht der Fall war. Die Formel V entspricht hingegen dem Verhalten der Substanz vollständig. Aus ihrer Lösung in warmer, verdünnter Kalilauge kann sie mit Kohlendioxyd unverändert ausgefällt werden und wird selbst durch Kochen mit alkoholischer Kalilauge nicht zersetzt. Chromsäure in Eisessig oder Kaliumpermanganat in saurer oder alkalischer Lösung führten das Hydrazid in Naphthalsäure-anhydrid über. Das Hydrazid verhält sich also in jeder Beziehung wie das Phtalhydrazid von *Foersterling*; der 7-gliedrige Heteroring des ersteren ist jedoch neu.

Wir haben unser Naphtal-hydrazid zweimal zu verschiedenen Zeiten hergestellt und beidemal völlig gleich erhalten. Als wir es aber einige Monate später erneut darstellen wollten, gelang dies nicht mehr. In oft wiederholten Versuchen erhielten wir nun stets an seiner Stelle das oben erwähnte N-Amino-naphtalimid von *Ostrogovich* und *Mihailescu*. Dennoch bezweifeln wir nicht, dass wir eine isomere Verbindung in den Händen gehabt haben. Eine Mischung von etwa gleichen Teilen unseres Hydrazids (Smp. 255°) und des (von uns dargestellten) N-Amino-naphtalimids (Smp. 262°) schmolz bei 242°, also 12—13° tiefer als die niedriger schmelzende Komponente. Auch das Verhalten beider Verbindungen war durchaus verschieden, z. B. gegen Benzaldehyd. Dies trifft auch für die Acetylierung zu.

Diacetyl-naphtal-hydrazid.



Von kochendem Eisessig wird Naphtal-hydrazid nicht angegriffen, dagegen bei kurzem Kochen mit Essigsäure-anhydrid diacetyliert. Beim Erkalten der Lösung scheiden sich feine, farblose Prismen in quantitativer Ausbeute ab. Aus Eisessig umkrystallisiert, schmelzen sie nach kurz vorhergehendem Erweichen bei 214—215° unter Braunfärbung. Durch Kochen mit verdünnter Sodalösung oder Schwefelsäure tritt Entacetylierung ein. Die farblose Lösung der Substanz in konz. Schwefelsäure fluoresziert blau.

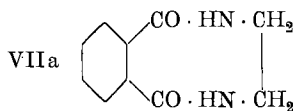
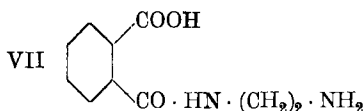
0,1446 gr Subst. gaben 0,3446 gr CO₂ und 0,0542 gr H₂O

C₁₆H₁₂O₄N₂ Ber. C 64,86 H 4,05%
Gef. „ 65,00 „ 4,19%

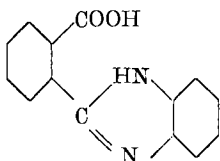
Es liegt also ein Diacetylprodukt vor, während das N-Amino-naphtalimid, mit Essigsäure-anhydrid gekocht, ein Mono-acetylderivat vom Smp. 260—261° geliefert hatte (C = 66,14; H = 3,93%).

Naphtalsäure-anhydrid und Äthylendiamin.

Nach *Anderlini*¹⁾ vereinigen sich Phtalsäure-anhydrid und wasserfreies Äthylendiamin in kalter benzolischer Lösung zu einem Additionsprodukt, das sehr leicht in seine Komponenten gespalten werden kann, und über dessen Konstitution *Anderlini* sich nicht äussert. Wir halten es für wahrscheinlich, dass es die Formel VII besitzt. Wird seine benzolische oder alkoholische Lösung gekocht, so spaltet es die äquimolekulare Menge Wasser ab und geht in eine Verbindung über, der *Anderlini* die Formel VIIa zuerteilte.



Diese ist wahrscheinlich unzutreffend, da *Thiele* und *Falk*²⁾ gefunden haben, dass das ganz analog aus Phtalsäure-anhydrid und o-Phenylendiamin entstehende Produkt nicht den von *Anderlini* auch darin angenommenen 8-gliedrigen Ring enthält, sondern mit der Benzimidazol-o-carbonsäure *Bistrzycki*'s³⁾



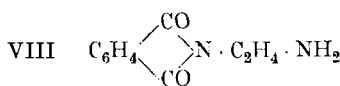
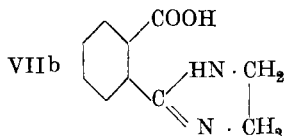
identisch ist. Man kann daher auch für das vermeintliche Phtalyl-äthylendiamid *Anderlinis* die analoge Formel eines hydrierten Imidazol-derivates in Betracht ziehen, entsprechend der Formel VIIb; doch

¹⁾ Atti Accad. Lincei [5] **3**, I, 257—261 (1894) und *G.* **24**, I, 405 (1894); *C.* **1894**, I, 1022.

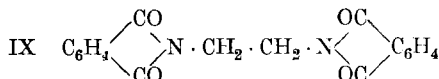
²⁾ *A.* **347**, 114 (1906).

³⁾ *B.* **23**, 1044 (1890).

erscheint auch die Formel VIII eines N-(Amino-äthyl)-phtalimids keineswegs ausgeschlossen¹⁾.



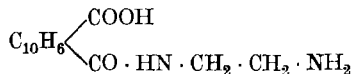
Durch zweistündiges Erhitzen dieser Verbindung mit Benzol im Rohr auf 100° erhielt *Anderlini* eine Substanz vom Smp. 243—244°, die er als Diphtalyl-äthylendiimid (Formel IX) betrachtete, ohne diese Ansicht experimentell zu begründen²⁾.



Dabei hatte er übersehen, dass das wahre Diphtalyl-äthylendiimid (Smp. 232°) bereits 7 Jahre vorher von *Gabriel*³⁾ dargestellt und als solches charakterisiert worden war. Die Identität der Verbindung vom Smp. 243—244° mit dem von *Gabriel* erhaltenen Produkt ist nicht erwiesen, sondern zum mindesten zweifelhaft. Ihre Natur erscheint also bis auf weiteres fraglich.

Aus Naphtalsäure-anhydrid und Äthylendiamin erhielten wir zunächst gleichfalls ein Additionsprodukt.

N-(1-Naphtoyl)-äthylendiamin-8-carbonsäure.



Gibt man eine kalte Lösung von 0,9 gr wasserfreiem Äthylendiamin (1½ Mol.) (von *Kahlbaum*) in 2—3 cm³ Alkohol zu einer siedenden Aufschlammung von 2,1 gr Naphtalsäure-anhydrid (1 Mol.) in 15—20 cm³ Alkohol, so tritt momentan Lösung ein; sofort aber scheiden sich farblose Nadelchen ab. Man erhitzt die Mischung nicht weiter. Beim Erkalten erstarrt sie zu einem Krystallbrei, der nach dem Absaugen der Mutterlauge mit Alkohol gewaschen und auf Ton getrocknet wird. Ausbeute 2,4 gr. Dieses Rohprodukt umzukristallisieren gelang nicht; denn in den verwendeten niedrig siedenden Lösungsmitteln war es zu wenig löslich; durch höher siedende, wie Eisessig oder Nitrobenzol, wurde es aber in seine Komponenten gespalten. Es konnte jedoch direkt analysenrein erhalten werden durch langsamen Zusatz von kleinen Anteilen der Diaminlösung zu der Anhydridsuspension. Die Verbindung zersetzt sich bei 196—197° unter Braunfärbung. Ihre Lösung in kalter konz. Schwefelsäure ist schwach gelb (fast farblos) und stark blau fluoreszierend, stärker als die des Naphtalsäure-anhydrids selbst⁴⁾. Bei 110° getrocknet.

0,1784 gr Subst. gaben 0,4260 gr CO₂ und 0,0926 gr H₂O

0,1596 gr Subst. gaben 16,2 cm³ N₂ (17°, 702 mm).

| | | | |
|---|--------------|--------|----------|
| C ₁₄ H ₁₄ O ₃ N ₂ | Ber. C 65,11 | H 5,42 | N 10,85% |
| | Gef. „ 65,13 | „ 5,80 | „ 10,81% |

¹⁾ Vergl. *Bistrzycki* und *Fässler*, *Helv.* **6**, 521 (1923).

²⁾ *Atti Accad. Lincei* [5] **3** (I) 261 (1894).

³⁾ *B.* **20**, 2225 (1887).

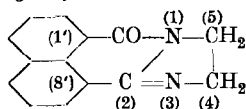
⁴⁾ *G.* **33**, II, 129—133 (1903); *C.* **1903**, II, 1181.

Der in der Überschrift angenommenen Formel entsprechend löst sich das Produkt schon in der Kälte sowohl in verdünnter Sodalösung wie in verdünnter Salzsäure, jedoch in beiden Fällen nicht klar und wahrscheinlich unter teilweiser Spaltung. Beim Erwärmen schreitet letztere fort, und beim Erkalten der Lösung scheidet sich dann Naphthalsäure-anhydrid in zu Flocken vereinigten mikroskopischen Nadelchen aus.

Bleisalz. Fügt man zu einer kalten wässrigen Aufschlammung der Säure soviel Ammoniakwasser hinzu, dass noch ein kleiner Teil derselben ungelöst bleibt, filtriert und versetzt mit Bleiacetatlösung, so erhält man weisse, amorphe Flocken des Bleisalzes.

0,2808 gr Subst. gaben 0,1192 gr PbSO₄
 (C₁₄H₁₃O₃N₂)₂Pb Ber. Pb. 28,73; Gef. Pb 29,00%.

(1', 8'-Naphthoylen)-imidazol-1, 2-dihydrid-4, 5.



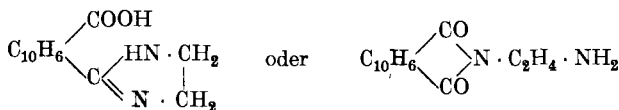
Erhitzt man das Additionsprodukt im Badbecher 10—15 Min. lang auf 230—240°, so liefert es unter Wasserabspaltung eine gelbbraune Schmelze, die den eigentümlichen Geruch des unreinen Acetamids (nach Mäusekot) besitzt. Aus Eisessig krystallisiert die Substanz in mikroskopisch feinen Nadeln, aus Nitrobenzol in zu Büscheln vereinigten Nadelchen; die Einzelkrystalle sind unter dem Mikroskop farblos, als Haufwerk erscheinen sie dagegen grünstichig gelb. Schwer löslich in siedendem Alkohol, Benzol oder Ligroin, unlöslich in verdünnter, kalter Kalilauge, dagegen löslich in verdünnter Salzsäure, aus letzterer Lösung durch Ammoniak nicht wieder fällbar, wohl aber durch Kalilauge. Die Lösung der Substanz in konz. Schwefelsäure fluoresciert wie die des Additionsproduktes. Smp. 179—180° unter Grünfärbung und Zersetzung.

0,1758 gr Subst. gaben 0,4856 gr CO₂ und 0,0748 gr H₂O

0,1642 gr Subst. gaben 19,2 cm³ N₂ (18°, 710 mm).

C₁₄H₁₀ON₂ Ber. C 75,67 H 4,50 N 12,61%
 Gef. „ 75,33 „ 4,76 „ 12,53%

Die Verbindung ist also durch Abspaltung von zwei Molekeln Wasser aus dem Additionsprodukt entstanden, analog der Verbindung aus dem gleichen Anhydrid und o-Phenylendiamin (s. u.). Das durch Abspaltung von nur einer Molekel Wasser zu erwartende Zwischenprodukt

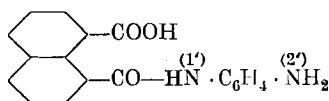


haben wir bisher nicht gefasst.

Während der 5-gliedrige carbonylhaltige Heteroring des Benzoylenbenzimidazols durch Alkalien leicht aufspaltbar ist, erweist sich der analoge, aber sechsgliedrige Heteroring der vorliegenden Verbindung als sehr beständig. Sie kann mit alkoholischer Kalilauge ohne Veränderung gekocht werden. Dieser Heteroring entspricht dem des Isochinolins.

Naphtalsäure-anhydrid und o-Phenylendiamin.

Naphtal-2'-aminoanilidsäure.



Die folgenden Versuche bilden eine Parallele zu denen von *Bistrzycki* und *Lecco*¹⁾ (mit Phtalsäure-anhydrid).

Dieses Additionsprodukt wurde ganz so erhalten wie das oben beschriebene aus Äthylendiamin. Zur Verwendung gelangten: 1,1 gr Anhydrid in 5—6 cm³ Alkohol und 0,6 gr o-Phenylendiamin in 3—4 cm³ Alkohol. Das Rohprodukt (1,4 gr) krystallisiert aus Alkohol oder Benzol in kanariengelben, feinen, mikroskopischen Nadelchen. Schwer löslich in Alkohol, noch schwerer in Chloroform und in Benzol. Die Säure verliert beim Erhitzen allmählich Wasser und schmilzt schliesslich unter Zersetzung bei 236—238°. Sie löst sich in konz. Schwefelsäure mit orangegelber Farbe.

0,1616 gr Subst. gaben 0,4170 gr CO₂ und 0,0664 gr H₂O

C₁₈H₁₄O₃N₂ Ber. C 70,58 H 4,57%
Gef. „ 70,38 „ 4,60%

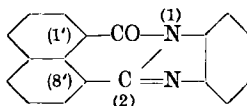
Ähnlich dem entsprechenden Äthylendiaminderivat wird auch dieses Additionsprodukt beim Zerreiben mit kalter, verdünnter Bicarbonatlösung oder verdünnter Salzsäure teilweise gelöst, jedoch nicht klar; allem Anscheine nach findet dabei eine teilweise Spaltung in die Komponenten statt. Beim Erwärmen wird die Lösung trübe und scheidet Naphtalsäure-anhydrid als flockigen Niederschlag aus.

Silbersalz. Weisser, amorpher Niederschlag, dargestellt analog dem obigen Bleisalz.

0,4296 gr Subst. gaben 0,1126 gr Ag

C₁₈H₁₃O₃N₂Ag Ber. Ag 26,15; Gef. Ag 26,21%.

1', 8'-Naphtoylen-benzimidazol-1, 2.



Auch das obige Additionsprodukt wurde zum Zwecke der Anhydrisierung im Badbecher 10 Minuten lang auf 150° erhitzt, wobei unter Orangefärbung Wasserabspaltung, jedoch kein Schmelzen eintrat. Dieses erfolgte erst bei allmählicher Steigerung der Temperatur auf 230—240°. Aus Eisessig oder Benzol krystallisiert die Schmelze in grünstichig gelben Nadeln, aus Essigsäure-anhydrid in Blättchen. Sie schmelzen bei 189° nach kurz vorhergehendem Erweichen. In der Hitze leicht löslich in Eisessig, mässig in Benzol, schwer in Alkohol oder Aceton. Kalte konz. Schwefelsäure nimmt die Verbindung mit grünstichig gelber Farbe auf.

0,1742 gr Subst. gaben 0,5094 gr CO₂ und 0,0588 gr H₂O

0,1972 gr Subst. gaben 19,7 cm³ N₂ (18°, 708 mm)

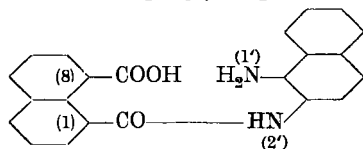
C₁₈H₁₀ON₂ Ber. C 80,00 H 3,70 N 10,37%
Gef. „ 79,75 „ 3,78 „ 10,67%

¹⁾ Helv. 4, 427 (1921).

Demnach hat auch dieses Additionsprodukt in der Schmelze die bimolekulare Menge Wasser abgegeben. Ein Versuch, durch zwei-stündiges Kochen mit abs. Alkohol nach dem Vorgange *Anderlinis*, dem Additionsprodukt nur eine Molekel Wasser zu entziehen, liess es unverändert. Als es dagegen mit abs. Propylalkohol (Sdp. 97°) zwei Stunden gekocht wurde, spaltete es sofort zwei Molekeln Wasser ab unter Bildung des eben beschriebenen Schmelzproduktes.

Auch in dieser Verbindung widerstand der sechsgliedrige Heteroring allen Aufspaltungsversuchen und blieb bei der Einwirkung von wässriger oder alkoholischer Kalilauge, äthylalkoholischem Natriumäthylat, Anilin oder Phenylhydrazin unverändert, verhielt sich also ganz ähnlich dem sechsgliedrigen Ring der Verbindung aus Homophtalsäure-anhydrid und o-Phenylendiamin¹⁾. Ebenso wenig gelang es, den Körper zu reduzieren. Kochen mit Zinkstaub und Eisessig griff ihn nicht an, während das Benzoylen-benzimidazol und ähnliche Verbindungen dadurch leicht tetrahydriert wurden²⁾.

Naphtalsäure-anhydrid und 1,2-Naphtylendiamin.
N-(1'-Amino-2'-naphtyl)-naphtalamid-säure.



Um zu einem noch höheren, einem sechskernigen Kondensationsprodukt zu gelangen, wurde nun das 1,2-Naphtylendiamin mit dem Naphtalsäure-anhydrid in alkoholischer Suspension vereinigt und zwar genau in der für das o-Phenylendiamin oben angegebenen Weise.

Das Rohprodukt (Ausbeute 80% der Theorie) krystallisiert aus Alkohol oder Chloroform in mikroskopischen, nahezu farblosen Blättchen. Wenig löslich in Alkohol, sehr wenig in Chloroform. Sie färben sich bei langsamem Erhitzen über 140° allmählich bräunlich, offenbar unter beginnender Anhydrierung. Taucht man dagegen das Schmelzpunktsröhrchen in ein 135° heisses Bad und erhitzt schnell weiter, so schmilzt die Substanz bei 143—144°. Sie ist in kalter, verdünnter Sodalösung, wenn auch nicht ganz klar, löslich und kann aus dieser Lösung mit verdünnter Essigsäure unverändert wieder abgeschieden werden. In kalter konz. Schwefelsäure löst sie sich mit bräunlich-orangeroter Farbe.

0,1794 gr Subst. gaben 0,4868 gr CO₂ und 0,0746 gr H₂O

C₂₂H₁₆O₃N₂ Ber. C 74,16 H 4,49%
 Gef. „ 74,01 „ 4,65%

Die für das vorliegende Additionsprodukt in der Überschrift gegebene Formel entspricht der Annahme, dass die Addition des Diamins an das Anhydrid vermittels der Aminogruppe in β-Stellung erfolgt ist; dass diese Annahme zulässig ist, wird weiter unten gezeigt werden.

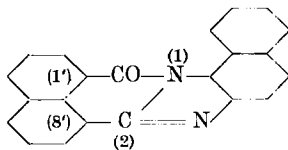
Silbersalz, dargestellt wie das vorige; farbloser, flockiger Niederschlag.

0,5366 gr Subst. gaben 0,1238 gr Ag
 C₂₂H₁₅O₃N₂Ag Ber. Ag 23,32; Gef. Ag 23,07%.

¹⁾ *Bistrzycki* und *Fässler*, *Helv.* **6**, 527 (1923).

²⁾ *Bistrzycki* und *Cybulski*, *B.* **25**, 1990 (1892).

1',8'-Naphthoylen- α -naphthimidazol-1,2¹⁾.



Die Anhydrierung des Additionsproduktes erfolgte durch $\frac{1}{4}$ -stündiges Erhitzen auf 230—250°. Die Schmelze wurde aus Eisessig kristallisiert; mikroskopische, zu kugeligen Aggregaten vereinigte, bräunlich-orange gefärbte Nadelchen, die unter Zersetzung bei 238—239° schmelzen. In der Hitze wenig löslich in Alkohol oder Aceton, ziemlich schwer in Eisessig, leicht in Nitrobenzol. Die Verbindung ist etwas löslich in heisser, verdünnter Salzsäure. In kalter konz. Schwefelsäure löst sie sich mit der gleichen braunroten Farbe wie das Additionsprodukt.

0,1532 gr Subst. gaben 0,4618 gr CO₂ und 0,0536 gr H₂O

0,1836 gr Subst. gaben 15,6 cm³ N₂ (19°. 706 mm)

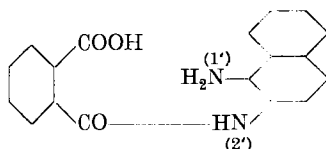
C₂₂H₁₂N₂O₂ Ber. C 82,50 H 3,75 N 8,75%

Gef. „ 82,21 „ 3,92 „ 9,01%

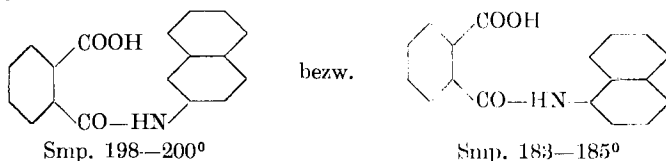
Die Verbindung enthält ein bisher unbekanntes sechskerniges Ringsystem.

Phtalsäure-anhydrid und 1,2-Naphtylendiamin.

N-(1'-Amino-2'-naphthyl)-phtalamid-säure.



Diese Verbindung wurde hergestellt, um zu entscheiden, ob bei der Addition von 1,2-Naphtylendiamin an Säure-anhydride die 1- oder die 2-Aminogruppe die Anlagerung vermittelt. Gelang es nämlich, aus der Additionssäure die unveränderte Aminogruppe zu eliminieren, ohne jene zu spalten, so musste man zu einer der beiden möglichen Naphthyl-phtalamidsäuren gelangen, die beide bekannt sind,



wodurch eine Entscheidung zwischen den beiden in Frage kommenden Formeln der Additionssäure möglich erschien.

¹⁾ Bezeichnung nach *Richter*, Lexikon der Kohlenstoffverbindungen, 3. Aufl., Seite 21.

Man liess die Einwirkung des Phtalsäure-anhydrids auf das Diamin abermals in kochendem abs. Alkohol (oder auch in Benzol) vor sich gehen. Das mit einer Ausbeute von 90% der Theorie erhaltene Rohprodukt krystallisiert aus einem Gemisch von zwei Volumen Alkohol und einem Volumen Äther in farblosen, zu Büscheln vereinigten Nadelchen. Sie sind beim Erhitzen ziemlich schwer löslich in Alkohol, sehr wenig in Chloroform oder Toluol, leicht in Nitrobenzol. Einen scharfen Schmelzpunkt besitzen sie nicht; sie beginnen bei 160—170° sich gelb zu färben, werden zwischen 190 und 200° orange und zersetzen sich unter starker Blasenentwicklung bei etwa 205°.

0,1684 gr Subst. gaben 0,4354 gr CO₂ und 0,0718 gr H₂O

C₁₈H₁₄O₃N₂ Ber. C 70,59 H 4,57%
Gef. „ 70,51 „ 4,77%

Die Verbindung wird schon in der Kälte sowohl von verdünnter Sodalösung wie von verdünnter Salzsäure aufgenommen. In kalter konz. Schwefelsäure ist sie ohne Färbung löslich.

Silbersalz, dargestellt wie die vorigen; amorph, sehr lichtempfindlicher Niederschlag.

0,4296 gr Subst. gaben 0,1126 gr Ag
C₁₈H₁₃O₃N₂Ag Ber. Ag 26,15; Gef. Ag 26,21%.

Die Eliminierung der freien Aminogruppe in obiger Additionsäure gelang schliesslich in folgender Weise:

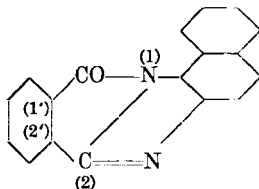
Die staubfein zerriebene Säure wurde mit kalter, 12-proz. Salzsäure geschüttelt, wobei sie alsbald in ihr schwer lösliches salzsaures Salz übergang, das auf Porzellan getrocknet wurde. 1 gr dieses Salzes wurde nun mit einigen Tropfen der genannten Salzsäure und etwa 20 cm³ abs. Alkohol auf dem Wasserbade unter Rückfluss zum Sieden erwärmt und mit 5—6 cm³ Amylnitrit versetzt. Dabei ging das aufgeschlämmte Salz allmählich in Lösung. Man erhitzte so lange (15—20 Minuten), bis die Stickstoffentwicklung aufgehört hatte. Aus der filtrierten Lösung schieden sich nach einigem Stehen Prismen oder Blättchen aus, die in kalter, verdünnter Sodalösung aufgenommen, durch vorsichtigen Zusatz von verdünnter Salzsäure wieder ausgeschieden und aus Alkohol + Wasser krystallisiert wurden. Die Verbindung schmolz dann bei 198—200° unter Zersetzung und erwies sich als identisch mit der N-(β-Naphtyl)-phtalamidsäure *Piutti's*¹⁾, wie der direkte Vergleich mit einer nach der Vorschrift dieses Autors dargestellten Probe ergab. Der Schmelzpunkt einer Mischung beider Präparate blieb unverändert.

Demnach hat sich die β-Aminogruppe des Naphtylendiamins an das Phtalsäure-anhydrid addiert, ein Befund, der wohl ohne weiteres auf die analogen (nicht substituierten) Dicarbonsäure-anhydride übertragen werden darf. Die Inaktivität der α-Aminogruppe ist vielleicht darauf zurückzuführen, dass die beiden Ortho-Stellungen neben ihr besetzt sind.

¹⁾ G. 15, 480 (1885), und *Fittica's* Jahresbericht 1885, Seite 1501. — *Piutti* schmolz das Anhydrid mit β-Naphtylamin zusammen und spaltete das entstandene β-Naphtyl-phtalimid durch Kochen mit alkoholischem Kali auf.

Es sei erwähnt, dass die N-(β -Naphtyl)-phtalamidsäure aus Alkohol in zweierlei Formen vom gleichen Schmelzpunkt krystallisieren kann. Erfolgt die Ausscheidung in der Wärme, so erhält man lange Prismen, in der Kälte dagegen Blättchen. Krystallisiert man jede der beiden Formen für sich aus Alkohol um, so scheiden sich wieder sowohl Prismen wie Blättchen aus. Aus Benzol erhält man dagegen einheitliche Prismen.

1',2'-Benzoylen- α -naphthimidazol-1,2.



Auch das Additionsprodukt aus dem Phtalsäure-anhydrid und dem 1,2-Naphtylendiamin wurde wie die früheren anhydriert und zwar durch langsames Erhitzen auf 270—280° bis zum Aufhören der Wasserdampfentwicklung (etwa 15 Minuten). Die Schmelze wurde aus Eisessig + Wasser krystallisiert. Feine, gelborange Nadelchen, die bei 208° nach kurz vorhergehendem Erweichen unter Dunkel-färbung schmelzen; bei Siedetemperatur leicht löslich in Eisessig, schwer in Alkohol oder Benzol, sehr wenig in Ligroin. Sie werden von rauchender Salzsäure schwer aufgenommen, von kalter konz. Schwefel-säure dagegen leicht mit Orangefarbe.

0,1858 gr Subst. gaben 0,5452 gr CO₂ und 0,0676 gr H₂O

| | | | | |
|---|--------|-------|---|-------|
| C ₁₈ H ₁₆ ON ₂ | Ber. C | 80,00 | H | 3,70% |
| | Gef. „ | 80,03 | „ | 4,07% |

Ein im Phtalsäurerest dimethoxyliertes Derivat dieser Verbindung dürfte in dem sog. „ α , β -Naphtylen-dimethoxy-phtalamidon“ von *Bistrzycki* und *Cybulski*¹⁾ vorliegen.

Freiburg i. Uechtland, I. chem. Laboratorium der Universität.

¹⁾ B. 25, 1986 (1892).

Elektropyrogene Zersetzung des Äthylalkohols

von Fritz G. Müller.

(30. IX. 25.)

Die pyrogene Zersetzung des Äthylalkohols ist unter den mannigfaltigsten Bedingungen ausgeführt worden. Der Alkohol spaltet, wenn er auf höhere Temperaturen erhitzt wird, Wasserstoff oder Wasser oder selbst Kohlenstoff ab; je nach den Versuchsbedingungen und der Wahl von Katalysatoren kann nur Dehydrierung oder nur Dehydratation erfolgen. Meistens aber verlaufen die erwähnten Prozesse nebeneinander. Die wichtigsten Zersetzungsprodukte sind Acetaldehyd, Formaldehyd, Kohlenoxyd, Äthan, Methan, Äthylen, Acetylen, Wasser und Wasserstoff; durch sekundäre Reaktionen bildet sich — namentlich bei Glühhitze — auch ein Teer, der Benzol, Naphtalin und andere Verbindungen enthält.

Auch durch den elektrischen Funken und durch dunkle elektrische Entladungen wurde der Alkohol zerlegt, wobei im wesentlichen die gleichen Produkte entstanden: Wasserstoff, Kohlenoxyd, gesättigte und ungesättigte Kohlenwasserstoffe und Aldehyde neben ausgeschiedenem Kohlenstoff. Diese Versuche waren so angeordnet, dass die Funken durch Alkoholdampf schlugen oder dass ein Lichtbogen in Alkoholdampf brannte.

Ich versuchte die einfache pyrogene Zersetzung des Äthylalkohols mit einer Zersetzung durch den elektrischen Strom zu kombinieren. Zu diesem Zwecke liess ich einen kräftigen elektrischen Flammenbogen in flüssigem Alkohol brennen. Die Zersetzung findet so bei der sehr hohen Temperatur des Flammenbogens unter Mitwirkung elektrischer Kräfte statt; die Spaltungsprodukte werden aber sehr rasch der Einwirkung von Wärme und Elektrizität entzogen, da sie den Flammenbogen sofort verlassen und durch den umgebenden flüssigen (siedenden) Alkohol abgeschreckt werden. Der verdampfende Alkohol und das Wasser werden durch Rückflusskühlung zurückgehalten. Die leichtflüchtigen Reaktionsprodukte entweichen als Gase oder dampfförmig; ein Teil der Dämpfe kann durch Tiefkühlung (-40 bis -80°) kondensiert werden.

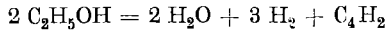
Die hauptsächlichsten Produkte dieser elektropyrogenen Zersetzung sind:

- a) Gase: Wasserstoff, Kohlenoxyd, Acetylen, Äthylen und gesättigte Kohlenwasserstoffe;
- b) flüssige Kondensate: Acetaldehyd, Diacetylen und weitere höhere Acetylene (neben Alkohol);

c) Rückstände im Zersetzungskolben: Wasser, Graphit und geringe Mengen teeriger Bestandteile (neben unverändertem Alkohol).

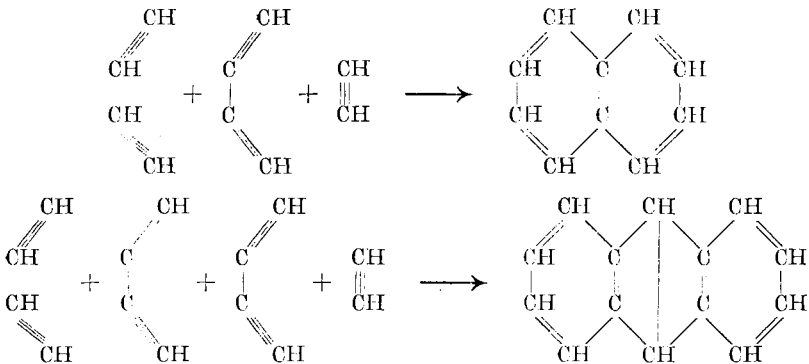
Die Versuche ergaben im allgemeinen die bereits bekannten pyrogenen Zersetzungsprodukte des Äthylalkohols. Überraschen muss, dass trotz der hohen Zersetzungstemperatur nur äusserst geringe Teerbildung im Zersetzungsgefäss eintritt. Als wesentliches neues Resultat darf die Isolierung des Diacetylen hervorgehoben werden.

Die erhaltenen Mengen an Diacetylen (das unten näher beschrieben werden soll) waren immer nur gering: meine zahlreichen Versuche, den Körper in praktisch verwertbarer Menge herzustellen, waren erfolglos. Immerhin ist seine Bildung aus Äthylalkohol



von einigem theoretischem Interesse; vermutlich führt die Reaktion über Zwischenstufen.

Es wäre möglich, dass dieses durch pyrogene Zersetzung entstandene Diacetylen auch bei den gewöhnlichen pyrogenen Zersetzungen als unbeständiges Zwischenprodukt sich bildet. Der (wie unten noch ausgeführt werden wird) gegen höhere Temperatur sehr empfindliche Körper müsste sekundär sich rasch polymerisieren oder etwa im Sinne folgender Gleichungen mit dem ebenfalls durch pyrogene Zersetzung entstandenen Acetylen reagieren unter Bildung von Naphtalin oder von höher kondensierten aromatischen Kohlenwasserstoffen wie Anthracen usw.:



Vielleicht wird es gelingen, diese Vermutungen noch experimentell zu bestätigen; jedenfalls ist durch meine Versuche das Diacetylen erstmals einwandfrei als Produkt pyrogenen Zersetzung nachgewiesen worden; seine früher schon vermutete Rolle als Zwischenprodukt zur Bildung aromatischer Verbindungen bei der trockenen Destillation ist damit wahrscheinlich gemacht worden.

Diese Versuche über elektropyrogene Zersetzungen werden auf weitere organische Körper ausgedehnt.

Experimentelles.

Das Zersetzungsgefäß bestand ursprünglich aus Glas: ein Rundkolben von 600 cm³ Inhalt, nach unten ausgebuchtet, seitlich mit zwei Rohrstützen zur Einführung der Elektroden; der Hals trug einen gut wirkenden Rückflusskühler mit mindestens 2 cm weitem Ablaufrohr. Der Flammenbogen bewirkt ein sehr energisches Sieden des Alkohols, wodurch sich im Kühler ein reichliches Kondensat bildet, gleichzeitig entweicht durch den Kühler auch ein starker Gasstrom, der bei zu enger Abflussöffnung das Zurückfließen des Kondensates verhindert und zu häufigem Unterbrechen der Reaktion zwingt.

Später wurde ein Zersetzungsgefäß aus Kupfer angewendet (Fassungsvermögen ca. 350 cm³), als Rückflusskühler diente ein Röhrenkühler von 50 cm Länge, ebenfalls aus Kupfer. In den oberen Raum des Kühlers mündet unter Zwischenschaltung eines U-förmig gebogenen Zulaufrohrs ein Trichterrohr mit Hahn. Durch dieses Rohr können während des Versuches, und ohne diesen zu unterbrechen, neue Mengen der zu zersetzenden Flüssigkeit zugeführt werden. Die Schenkel des U-Rohres sind mindestens 15 cm lang, sie bleiben mit Flüssigkeit gefüllt, wodurch die Apparatur auch bei geöffnetem Hahn gegen die Luft abgeschlossen bleibt (der Überdruck im Zersetzungskolben ist nur gering). Der Verbrauch der Flüssigkeit im Kolben kann an einem kleinen Manometerrohr aus Glas verfolgt werden. Zu Beginn des Versuches wurden 300 cm³ Äthylalkohol eingefüllt und während des Versuches wurde dafür gesorgt, dass der Lichtbogen immer unter flüssigem Alkohol brannte (es mussten alle 40—45 Minuten 100 cm³ Alkohol zugefügt werden).

Der Durchmesser der Elektrodenstützen (ca. 3,5 cm) wurde so bemessen, dass zwischen Wandung und Elektroden eine 2—5 mm dicke Asbestschicht Platz fand. Diese Einlage aus Asbestpapier und Asbestschnur konnte fest genug eingepresst werden, so dass sie gasdicht war; für den kupfernen Zersetzungskolben wirkte sie auch gleichzeitig als genügende Isolationsschicht. Die positive Elektrode — es wurde mit Gleichstrom gearbeitet — bestand am vorteilhaftesten aus einem Eisenstab, sie wurde unbeweglich montiert. Als Kathode wurden Bogenlampenkohlen (*Siemens* Homogenkohle A) verwendet; die Kohlenelektrode wurde nur soweit festgeklemmt, dass sie drehbar und verschiebbar blieb. Diese¹ Beweglichkeit wenigstens einer Elektrode ist notwendig, da der Flammenbogen durch den Verbrauch der Kohlenelektrode und durch Graphitknollen, die sich an den Elektroden ansetzen, häufig unterbrochen wird und durch Nachschieben oder Drehen der Kohlenelektrode reguliert werden muss.

Der Flammenbogen brannte durchschnittlich bei 30—35 Volt Spannung und beanspruchte 25—30 Amp.

Unter den angeführten Bedingungen wurden in fünf Stunden durchschnittlich 1000 cm^3 Alkohol zersetzt: der Gasstrom, der den Rückflusskühler verlässt, betrug 2—3 Liter pro Minute; die 1000 cm^3 Alkohol lieferten ungefähr 1200 Liter gasförmige Produkte. Aus den entweichenden Gasen und Dämpfen wurden die kondensierbaren Stoffe durch Abkühlung abgeschieden. Zunächst wurde in zwei gut wirkenden Schraubenkühlern durch Wasser von $12\text{--}15^\circ$ gekühlt (Kondensat I) und dann in Schlangen- oder Röhrenkühlern durch Kältemedien auf -80° bezw. -40° (Kondensat II). Die Schlangenkühler aus Glas wurden mit Kohlendioxyd-Äthermischung umgeben. Der rasche Gasstrom liess allerdings nur Abgastemperaturen von -30° erreichen, diese Temperaturen genügten aber zur Abscheidung interessanter leichtflüchtiger Stoffe.

Durch Anwendung einer Kleinkältemaschine gestaltete sich diese Kühlung bedeutend angenehmer. Mit verdampfendem Methylchlorid wurden konstante Kühltemperaturen von -35° bis -40° erreicht. Der Verdampfer der Kühlanlage (Frigorotor der *A. G. Gebr. Sulzer* in Winterthur) war direkt als Röhrenkühler ausgebaut (30 Röhren von je 50 cm Länge). Mit beiden Arten der Kühlung wurden annähernd gleiche Mengen an Kondensaten erzielt.

Die Anwendung von flüssiger Luft zeigte für die Abscheidung der Kondensate keine Vorteile; es wurden grosse Mengen von Acetylen neben anderen Kohlenwasserstoffen und Kohlenoxyd als feste Masse kondensiert, die Verarbeitung dieser Kondensate durch fraktionierte Destillation lieferte keine grössere Ausbeute an höheren Acetylenen.

Die Produkte der Zersetzung waren die folgenden:

a) Fester Rückstand. An der positiven Elektrode scheidet sich in Form grosser harter Klumpen Graphit aus. Übrigens überziehen sich auch die Kühler und Abgasleitungen innen mit einer feinen Schicht schwarzer Kohle. — Die negative Kohlenelektrode wird langsam aufgebraucht.

In einem quantitativ verfolgten Versuche liess sich feststellen, dass der Verbrauch an Kathodenkohle (11,1 gr) ungefähr der Menge des ausgeschiedenen Graphits (12,9 gr) entspricht. Man könnte diesen Befund so deuten, dass die elektropyrogene Zersetzung des Alkohols durch von der Kohlenelektrode fortgeschleuderte glühende Kohlentheilchen bewirkt würde, die sich dann auf der Anode zu Graphitknollen sammeln. Es lässt sich aber nicht nachweisen, dass der ausgeschiedene Kohlenstoff lediglich umgewandelte Elektrodenkohle darstellt. Er kann auch aus dem zersetzten Alkohol stammen, während der Kohlenstoff der Elektrode in Form flüchtiger Bestandteile mit den gasförmigen Zersetzungsprodukten entweicht.

b) Flüssige Kondensate. Auf 1200 cm^3 angewendeten (95-proz.) Äthylalkohol lieferte z. B. ein 7-stündiger Versuch 60 cm^3 Kondensat I (Vorkühler) und 75 cm^3 Kondensat II (Tiefkühlung). Im Zersetzungs-

gefäss blieben als Rückstand 200 cm³ eines ca. 30-proz. Alkohols. Wurde der Alkohol dieses Rückstandes durch Destillation abgetrennt, so hinterblieb Wasser, das durch geringe Mengen von Teertröpfchen getrübt war. Das Kondensat der Vorkühler wurde durch Fraktionierung in 5 cm³ Acetaldehyd und 55 cm³ Äthylalkohol getrennt. Das Kondensat II endlich enthielt bis 3 cm³ flüssige, leichtflüchtige Acetylene neben ca. 10 cm³ Acetaldehyd, der Rest war unveränderter Alkohol.

Von den angewendeten 1140 cm³ C₂H₅OH (1200 cm³ 95-proz. Alkohol) waren demnach ca. 980 cm³ zersetzt worden, sie lieferten dabei ca. 0,3% flüssige Acetylene und ca. 1,5% flüssigen Acetaldehyd; der Rest ging in gasförmige Zersetzungsprodukte über.

c) Gase. Die Zusammensetzung dieser Abgase war nicht konstant. Das Gemisch bestand aus Acetylen, Äthylen, gesättigten Kohlenwasserstoffen, Kohlenoxyd und Wasserstoff.

Zur Untersuchung der Gase wurden 100 cm³ in einer *Bunte*-Bürette aufgefangen. Die ungesättigten Kohlenwasserstoffe bestimmte ich nach *Treadwell* und *Tauber*¹⁾: das Acetylen durch Absorption mit alkalischer Quecksilbercyanidlösung, das Äthylen mit Merkurinitratlösung. Dann folgte in einer *Hempel*'schen Pipette die Behandlung mit Oleum, sie ergab nie eine Volumenverminderung, die Abgase enthielten also kein Benzol. Mit ammoniakalischer Cuprochloridlösung absorbierte ich schliesslich das Kohlenoxyd. Der Gasrest wurde mit Luft über Palladiumasbest verbrannt und so der Wasserstoff ermittelt; die Verbrennung des Restes in der Explosionspipette ergab stark wechselnde Kohlendioxydmengen, die das Verhältnis zwischen Methan und Äthan nicht zu berechnen erlaubten. Die Grenzwerte dieser Bestimmungen sind die folgenden:

| | |
|---|--------------|
| Acetylen | 7,0 bis 9,9% |
| Äthylen | 6,0 „ 9,6% |
| Benzol | 0,0 „ 0,0% |
| Kohlenoxyd | 20,4 „ 23,8% |
| Wasserstoff | 46,2 „ 49,9% |
| Gesättigte Kohlenwasserstoffe | 20,4 „ 6,8% |

Die Arbeit beschränkte sich im übrigen auf die Versuche zur Isolierung des Diacetylens.

Ein Teil der Arbeiten wurde unter der Mithilfe der Herren *Alfred Schäuble* und *Heinrich Wildi* durchgeführt. — Die Kältemaschine war in verdankenswerter Weise von der *Brauerei Haldengut* in Winterthur zur Verfügung gestellt worden.

Winterthur, Chemisches Laboratorium des Technikums.

¹⁾ Helv. 2, 603 (1919).

Über das Diacetylen (Butadiin)

von Fritz G. Müller.

(30. IX. 25.)

Das Diacetylen wurde zum erstenmal von *Berthelot*¹⁾ erwähnt; es handelte sich um äusserst geringe Mengen eines leicht beweglichen, flüchtigen Kohlenwasserstoffs vom Sdp. gegen 50⁰, in welchem *Berthelot* die Existenz eines polymeren Acetylens (C₂H₂)₂ bezw. C₄H₄ vermutete in Analogie zum trimeren (C₂H₂)₃ oder C₆H₆, Benzol. Die erhaltenen Mengen waren zu gering, als dass sie untersucht werden konnten. — Der vermutete Körper wäre übrigens kein Diacetylen (Butadiin) im Sinne des *Beilstein'schen* Handbuches²⁾, denn das Diacetylen ist ein eigentliches Acetylen und weist die charakteristische Gruppe ≡ CII zweimal auf, es besitzt die Formel C₄H₂ und nicht C₄H₄. Aber auch das Acetylen mit der Formel C₄H₄ und einer einzigen ≡ CII-Gruppe kann *Berthelot's* Diacetylen nicht gewesen sein, da das einzig mögliche Acetylen C₄H₄, das von *Willstätter* und *Wirth*³⁾ hergestellte Vinylacetylen CII₂=CII-C≡CH, bei 2—3⁰ siedet.

In den klassischen Betrachtungen über die Eigenschaften ungesättigter Verbindungen, die in der „Spannungstheorie“ gipfeln, berichtet *A. v. Baeyer*⁴⁾ über das Diacetylen C₄H₂ und über andere Poly-acetylenverbindungen. Der Körper wurde aus dem Ammoniumsalz der Diacetylen-dicarbonensäure über das Diacetylenkupfer und Zersetzung mit Kaliumcyanidlösung als farbloses Gas erhalten. Die Mengen waren zu gering, als dass eine genaue Untersuchung möglich gewesen wäre, es wurden lediglich das violettrote Cuprosalz und das gelbe Silbersalz hergestellt und das aus letzterem erhaltene Dijod-diacetylen (Smp. 101⁰) analysiert. Die nähere Untersuchung sollte „ohne Zweifel von grossem Interesse sein“, sie ist aber nie erfolgt.

Noyes und *Tucker*⁵⁾ stellten das Diacetylen aus Acetylen dar. Durch mehrstündiges Erhitzen von Acetylenkupfer mit Cuprichlorid auf dem Wasserbade oxydierten sie dieses — wenigstens teilweise — zum Cuprosalz des Diacetylens; aus dem Gemisch der Kupfersalze entwickelten sie mit heisser Salzsäure ein Gasgemisch, aus welchem sie wenige cm³ einer farblosen Flüssigkeit vom Sdp. 40—50⁰ erhielten. Mit Brom entstand aus dieser Verbindung — über deren Eigenschaften im übrigen nichts berichtet wird und die auch nicht analysiert werden konnte — ein Hexabromid C₄H₂Br₆ vom Smp. 183,5⁰.

1) A. 141, 173 (1867).

2) *Beilstein*, 4. Aufl., I. 266.

3) B. 46, 535 (1913).

4) B. 18, 2272 (1885).

5) Am. 19, 123 (1897).

Auch *Zelinski*¹⁾ will das Diacetylen bei der äusserst interessanten Kontaktkondensation des Acetylens (Leiten von Acetylen über Holzkohle bei 600—650°) erhalten haben. Bei der fraktionierten Destillation seines Acetyleneers wurde neben einem Kohlenwasserstoff vom Sdp. 40—50° (mit 87% C und 11% H) sehr wenig einer niedrig siedenden Fraktion abgetrennt. Zur Untersuchung reichte die isolierte Menge nicht; aus der Tatsache aber, dass mit ammoniakalischer Silberlösung ein weisser Niederschlag gebildet wurde, glaubt *Zelinski* auf Diacetylen schliessen zu können. Dieser Schluss ist offenbar unrichtig, denn das Diacetylen gibt ein schön gelbes Silbersalz.

Mit Sicherheit haben in allerneuester Zeit *Lespieau* und *Prévost*²⁾ das Diacetylen in Händen gehabt. Sie erhielten den Körper durch Behandlung von Tetrabrom-erythren mit überschüssigem alkoholischem Kali bei 150—160° und Kondensation des entweichenden Gases in flüssigem Ammoniak. Eine Analyse der Substanz konnten sie aber ebensowenig wie die früheren Autoren durchführen. Sie identifizierten das Diacetylen nach den Angaben *Baeyers* durch das blutrote (nicht violettrote) Cuprosalz und durch das gelbe explosive Silbersalz, aus welchem mit Jod das Dijodid vom Smp. 98° (nach *Baeyer* 101°) hergestellt wurde. Mit Brom lieferte der Kohlenwasserstoff das Hexabromid $C_4H_2Br_6$ vom Smp. 186,5°. Der Sdp. des Kohlenwasserstoffs wurde — ohne dass ein eigentliches Sieden beobachtet worden wäre — zu ca. 10° angegeben; das Molekulargewicht wurde (kryoskopisch in Eisessig) zu 51 gefunden.

Ich kann diese Angaben über das Diacetylen bestätigen und teilweise erweitern; vor allem ist es mir, wenn auch erst nach Überwindung einiger Schwierigkeiten, möglich gewesen, den Körper erstmals zur Analyse zu bringen.

Es ist mir gelungen, das Diacetylen auf einem von den bisherigen Methoden abweichenden Wege herzustellen: durch elektropyrogene Zersetzung des Äthylalkohols. Dadurch, dass die Zersetzungsprodukte des Alkohols der Einwirkung des Lichtbogens durch Abschreckung in flüssigem Alkohol (Brennen des Lichtbogens im Alkohol) rasch entzogen werden, ist es möglich, sehr empfindliche labile Produkte abzuscheiden, die bei der gewöhnlichen Art der pyrogenen Zersetzung organischer Verbindungen zerstört werden oder in hochmolekulare Produkte übergehen.

Die vorangehende Abhandlung zeigt die Versuchsanordnung. Das Diacetylen wird aus den durch Wasser vorgekühlten gasförmigen Zersetzungsprodukten des Alkohols durch Abkühlung auf —30 bis —40° zusammen mit Alkohol und Acetaldehyd abgeschieden. Auf 1000 cm³ zersetzten Alkohols erhielt ich durchschnittlich 80 cm³ dieses Kondensates, aus welchem in der Folge ca. 0,5 bis 1 gr C_4H_2 isoliert werden konnten. Durch fraktionierte Destillation liess sich das Diacetylen vom

¹⁾ B. 57, 264 (1924).

²⁾ C. r. 180, 675 (1925); Bl. [4] 37, 704 (1925).

hartnäckig anhaftenden Acetaldehyd nicht trennen. Das vorerwähnte Kondensat wurde deshalb mit kalter ammoniakalischer Silberlösung behandelt und so das schön gelbe Silbersalz des Diacetylen abgetrennt. Der ausgewaschene Niederschlag lässt sich bis zur Weiterverarbeitung beliebig lange unter Wasser aufbewahren, er färbt sich beim Stehen braun; es wurden immer die Silbersalze mehrerer Versuche gleichzeitig aufgearbeitet.

Aus dem Silbersalz entsteht mit konz. Salzsäure das bei Zimmertemperatur dampfförmige Diacetylen. Vor der Zersetzung wurde zunächst mit Kohlendioxyd alle Luft verdrängt; das durch die Salzsäure entwickelte Gas wurde über Kalilauge aufgefangen und nach Entfernung des Kohlendioxyds in einem kleinen Gasometer über konz. Kochsalzlösung aufbewahrt. Zum Schluss wurde die Reaktion durch Erwärmen vervollständigt und das Gas durch Kohlendioxyd aus dem Entwicklungsgefäß verdrängt. Bei Verarbeitung der Silbersalze aus drei fünfständigen Versuchen betrug die Ausbeute an Gas ca. 1500 cm³.

Dieses Gas ist ein Gemisch, es enthält neben dem Diacetylen beträchtliche Mengen von Acetylen und weiteren noch nicht genauer untersuchten höheren Acetylenen. Ich versuchte das Gasgemisch unter gewöhnlichem Druck zu fraktionieren; die einzelnen Fraktionen wurden als Gase abgetrennt und der zunehmende Gehalt an Diacetylen durch Verbrennung in der Explosionspipette bestimmt. 4 cm³ der ursprünglichen Gase lieferten 10—12 cm³ Kohlendioxyd, die besten Fraktionen bis 15,3 cm³ (theoretisch für C₄H₂ 16 cm³ CO₂); auch die besten Fraktionen waren nicht rein.

Die endgültige Isolierung aus dem gegen höhere Temperatur sehr empfindlichen Gemisch erfolgte später im Hochvakuum in einer den Angaben von *A. Stock* über die Behandlung kleiner Mengen leichtflüchtiger Substanzen¹⁾ annähernd entsprechenden Apparatur durch fraktionierte Kondensation unter Anwendung von flüssiger Luft und Kohlendioxyd-Äthermischungen.

Die einzelnen Apparateile wurden, um sie (namentlich für die Reinigung) beweglich zu gestalten, nicht zusammengeschmolzen, sondern unter Verwendung von „Normalschliffen“ und gefetteten guten Hähnen (an Stelle der Quecksilberventile) zusammengefügt. Kleine Vorratsgefäße, die verschiedenen Röhren für die Bestimmung der Dampfdrucke und des Molekulargewichts etc. wurden mit Hilfe mehrerer T-Stücke aneinandergereiht (jedes dieser T-Stücke mit 3 Normalschliffen und 2 Hähnen). Die für Fraktionierungen unentbehrlichen ebenfalls mit Normalschliffen angeschlossenen U-Röhren konnten durch drei Hähne während der Versuche beliebig ein- und ausgeschaltet werden.

Zur Abwägung der Proben verwendete ich ein enges Glasrohr (mit Normalschliff), das am Ende kapillar ausgezogen und zu einer Kugel

¹⁾ B. 47, 154 (1914); 50, 989 (1917); 54, 142 A (1921).

ausgeblasen war. Zum Abfüllen der Substanzproben wurde das Rohr an die Hochvakuumapparatur angeschlossen und nach erfolgter Evakuierung die Kugel durch flüssige Luft gekühlt, die Substanz durch Verdampfen aus einem anderen Teile der Apparatur eingefüllt und schliesslich, während die Kugel noch in die flüssige Luft tauchte, die Kapillare abgeschmolzen. Zur Ermittlung des Substanzgewichtes mussten ursprüngliches Rohr (a), abgeschmolzenes Kugelrohr mit Substanz (b) und der Rest des Rohres (c) einzeln gewogen werden (Substanz = $b + c - a$).

Das oben erwähnte Gasgemisch wurde durch Leiten über Calciumchlorid getrocknet und mit Hilfe eines porösen Porzellanventils¹⁾ in die Hochvakuumapparatur eingeführt und zunächst durch flüssige Luft in einem Vorratsgefäss als feste weisse Masse kondensiert. Dann erfolgte die fraktionierte Kondensation durch sehr langsames Erwärmen und Verdampfen bei ca. 10 mm Druck, wobei die Dämpfe mehrmals durch ein mit Kohlendioxyd-Äther gekühltes U-Rohr in ein zweites mit flüssiger Luft gekühltes Vorratsgefäss und wieder zurück ins erste Gefäss geleitet wurden. Es schieden sich im U-Rohr farblose Krystalle ab, deren Dampfdruck bei -79° noch ca. 4 mm betrug. Nach Abtrennung eines kleinen leichter verdampfenden Vorlaufes hinterblieb eine Fraktion, die beim Erwärmen auf 0° den Dampfdruck 464 mm, nach weiterem Erwärmen auf 10° und Wiederabkühlen auf 0° den Dampfdruck 466 mm zeigte; diese Fraktion durfte als eine einheitliche Substanz angesprochen werden. Sie erwies sich als das Diacetylen.

Die über ein grösseres Temperaturintervall ausgedehnten Dampfdruckbestimmungen ergaben:

| | | | | | | | |
|---------------|---------------|---------------|-----------------|---------------|---------------|---------------|--------|
| -40° | -39° | -37° | $-35,5^{\circ}$ | -32° | -30° | -25° | |
| 66,2 | 68,4 | 85,2 | 90,8 | 110,6 | 120,5 | 152,3 | mm Hg |
| -20° | -14° | -13° | -10° | -5° | 0° | | |
| 195,1 | 265,5 | 270,7 | 308,7 | 383,4 | 466,7 | | mm Hg. |

Aus diesen Dampfdruckbestimmungen berechnet sich der direkt nicht gemessene Sdp. des Diacetylens bei 760 mm zu $13,6^{\circ}$.

Direkt bestimmbar war der Sdp. der reinen Substanz nicht. Erwärmt man nämlich die Flüssigkeit auf Temperaturen über 0° , so beginnt eine Polymerisation der Substanz, die den Dampfdruck und damit den Sdp. beeinflusst: der Dampfdruck steigt langsamer, als es der aus obigen Werten für die Dampfdrucke abgeleiteten Kurve entspricht. Unter gewöhnlichen Bedingungen (725 mm) ausgeführte Bestimmungen — wobei immer teilweise Polymerisation des Diacetylens eintritt — ergeben wechselnde und ungenaue Sdp. von $17-20^{\circ}$.

¹⁾ Stock, Z. El. Ch. **23**, 33 (1917).

Das Diacetylen ist eine wasserhelle¹⁾, leicht bewegliche Flüssigkeit; beim Abkühlen erstarrt es zu weissen Kryställchen, die bei -36 bis -37° schmelzen. Es verdampft sehr leicht (Dampfdruck des festen Diacetylens bei -40° 66,2 mm), die Dämpfe besitzen einen charakteristischen nicht unangenehmen Geruch. Das Diacetylen verbrennt leicht und mit sehr stark russender Flamme.

Für die Bestimmung des Atomverhältnisses C:H verfuhr ich so, dass ich eine unbestimmte Menge des gasförmigen Diacetylens in das Verbrennungsrohr leitete, verbrannte und die Verbrennungsprodukte auffing. Ich erhielt:

0,3919 gr CO_2 und 0,0395 gr H_2O ,
 hieraus C:H = 1:0,496, berechnet für C_4H_2 : 1:0,5.

Zum Nachweis, dass nur Kohlenstoff und Wasserstoff in der Molekel anwesend seien, war aber noch eine Analyse notwendig, die von einer bekannten Substanzmenge ausging. Diese mehrfach vergeblich versuchte Analyse bot einige Schwierigkeiten, weil die als Flüssigkeit abgewogene Substanz sich bei gewöhnlicher Temperatur als Flüssigkeit rasch verändert und nicht mehr vollständig verdampft werden kann. Die Substanz wurde in Kugelröhrchen mit kapillarem Rohr eingefüllt. Wegen der hohen Flüchtigkeit der Substanz konnten diese Kügelchen aber nicht in der üblichen Weise in das Verbrennungsrohr gebracht werden. Nach verschiedenen negativen Versuchen erwies es sich schliesslich als das beste, die Substanz im Kugelrohr wenigstens 14 Tage stehen zu lassen; in dieser Zeit ging die leichtflüchtige, wasserhelle Flüssigkeit in eine braunschwarze feste Masse über, die kaum noch einen Dampfdruck zeigte. Jetzt konnte die Kugel ins Verbrennungsrohr gebracht und im Luftstrom sorgfältig zerdrückt werden. Die Störungen der Verbrennung waren aber damit nicht völlig beseitigt, da die feste Substanz im Rohr sehr energisch verpuffte. Die Resultate dieser etwas mühsamen Analyse waren anfänglich nicht erfreulich; ich begnügte mich schliesslich mit folgenden, allerdings nicht ganz einwandfreien Zahlen:

0,0891 gr Subst. gaben 0,3123 gr CO_2 und 0,0345 gr H_2O
 C_4H_2 Ber. C 96,00 H 4,00%
 Gef. „ 95,59 .. 4,44%

Zur Ermittlung des Molekulargewichts wurde in einem bekannten, vollständig evakuierten Volumen eine unbestimmte Substanzmenge bei Zimmertemperatur verdampft und ihr Druck gemessen. Dann wurde die Substanz in einem Kugelrohr kondensiert (mit Hilfe von flüssiger Luft) und schliesslich abgewogen.

¹⁾ In einem einzigen Versuche, der in seiner Anordnung von den übrigen nicht abwich, erhielt ich den Körper als schön hellblaue Flüssigkeit; sie liess sich destillieren und wieder als blauer Körper kondensieren; nach kurzem Stehen wurde die Substanz grün (durch gelbes Polymerisationsprodukt) und schliesslich rasch braun und schwarz. Es war mir nicht möglich, diesen blauen Körper ein zweites Mal zu erhalten und seine Bildungsweise aufzuklären.

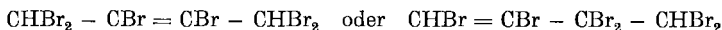
| | | | |
|--------------------|---|----------------|-----------------------|
| 0,1141 gr Substanz | { | Volumen | 204,7 cm ³ |
| | | Temperatur | 22,7° |
| | | Druck | 200,3 mm Hg |
| C_4H_2 | | Ber. Mol.-Gew. | 50 |
| | | Gef. Mol.-Gew. | 51,3 |

Das flüssige und das gasförmige Diacetylen entfärben rasch sodaalkalische Permanganatlösung. Mit Bromwasser reagiert das C_4H_2 so heftig, dass sogar Entflammung (mit starker Russausscheidung) erfolgen kann.

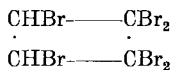
Auf 0,0864 gr Substanz wurden 50 cm³ Bromwasser, entsprechend 1,4904 gr Brom, angewendet und das unverbrauchte Brom (0,6593 gr) zurücktitriert; Verbrauch 0,8311 gr Brom; berechnet für $C_4H_2Br_6$: 0,8294 gr Brom.

Auf 1 Molekel C_4H_2 werden 6 Atome Brom addiert; das Bromid schmilzt bei 181° (korr.), es ist unlöslich im Wasser, leicht löslich in Äther, Alkohol, Chloroform, Aceton, ziemlich gut löslich in warmem Benzol und warmem Petroläther, aus denen es beim Abkühlen oder Einengen in schönen farblosen rhombischen Tafeln krystallisiert; in Eisessig löst es sich kalt schwer, heiss leichter, aus dieser Lösung krystallisiert es in kurzen Nadelchen.

Das Bromid reagiert sehr langsam, aber noch deutlich mit Permanganatlösung; es verhält sich ungesättigt (trotzdem es kein weiteres Brom aufnimmt), es besitzt noch eine Doppelbindung in der Molekel und entspricht zweifellos den Annahmen von *Lespieau* und *Prévost*¹⁾ oder von *Noyes* und *Tucker*²⁾, die das Bromid mit einer offenen Kette formulieren:



Das Bromid braucht aber, trotz annähernd gleichem Smp. nicht mit dem von *Willstätter* und *Bruce*³⁾ aus Tetrabrom-cyclobutan hergestellten (cyclisch zu formulierenden) Bromid $C_4H_2Br_6$



identisch zu sein. Vermutlich liegt hier Isomerie vor; das von *Sabanejew*⁴⁾ erstmals durch Einleiten von Acetylen in siedendes Brom zu 6% neben Tetrabrom-acetylen erhaltene $C_4H_2Br_6$ vom Smp. 173—174° dürfte dem aus Diacetylen dargestellten acyclischen Produkt entsprechen.

Mit *Ilosvays* Reagens⁵⁾ liefert das Diacetylen ein braunrotes explosives Cuprosalz, das sich vom violettroten Acetylenkupfer deutlich unterscheidet. Mit ammoniakalischer Silberlösung bildet das Diacetylen ein schön gelbes, sehr explosives Silbersalz, das schon von *Baeyer* beschrieben wurde; beim Stehen wird das Silbersalz langsam braun. Aus diesem Silbersalz wird durch konz. Salzsäure in der Kälte das Diacetylen regeneriert. Durch Behandeln mit Jodlösung lässt sich das Silber-

1) C. r. **180**, 1347 (1925); Bl. [4] **37**, 708 (1925).

2) Am. **19**, 123 (1897).

3) B. **40**, 3985 (1907).

4) B. **22**, Ref. 249 (1889).

5) B. **32**, 2698 (1899).

salz in ein ätherlösliches Dijod-diacetylen überführen, das sehr exakt bei 93° schmilzt und bei 95° explodiert, unter starker Lichterscheinung und Abscheidung von Jod und Kohlenstoff. *Baeyer*¹⁾ fand den Smp. dieses Jodderivates bei 101°, *Lespieau* und *Prévost*¹⁾ bei 98°.

Die überraschendste Eigenschaft des Diacetylens ist seine Polymerisation, die ohne äussere Einflüsse rasch erfolgt. Proben, die in flüssiger Luft kondensiert und in Glas eingeschlossen wurden, schmolzen in den Einschmelzröhren oder -kügelchen bei gewöhnlicher Temperatur zu einer farblosen, leichtbeweglichen Flüssigkeit. Beim Stehen am Licht (etwas langsamer im Dunkeln) begann diese Flüssigkeit schon nach 5 Minuten gelblich zu werden, die Farbe ging dann rasch in gelb und braun über. Nach wenigen Tagen (oft auch erst nach 3 bis 4 Wochen) zeigten die Proben keine Flüssigkeit mehr, die Wandung der Gefässe war mit einer schwarzbraunen, undurchsichtigen festen Masse bedeckt. Dieser Körper schmilzt nicht bis 350°; im Glühröhrchen erhitzt, verpufft er. Er ist in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln unlöslich, seine Molekulargrösse konnte ich bisher nicht ermitteln.

Winterthur, Chemisches Laboratorium des Technikums.

Über die Reduktion von aromatischen Nitro-cyan-verbindungen

von **H. Rupe** und **H. Vogler**.

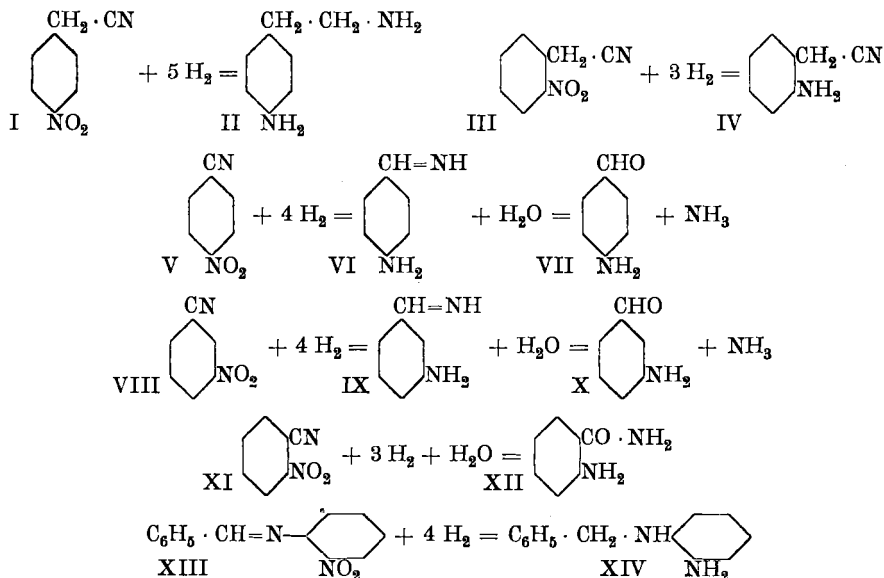
(2. X. 25.)

Die katalytische Reduktion der Nitro-cyan-derivate der Benzolreihe mit Wasserstoff bei Gegenwart von Nickel brachte einige Überraschungen, weil es sich zeigte, dass zwar die Nitrogruppe in allen Fällen leicht reduziert wird, dass aber die Aminogruppe unter gewissen Bedingungen die Reduktion des Cyanrestes verhindert, mit andern Worten, eine „schützende“ Wirkung auf diese ausübt. Wir haben es hier mit einer sehr charakteristischen „Fernwirkung“ zu tun, denn ob die Cyangruppe angegriffen wird oder nicht, hängt ganz von der Entfernung ab, welche diese zur Aminogruppe einnimmt. So wird z. B. im p-Nitro-benzyl-cyanid (I), die Cyangruppe hydriert bis zum primären Amin, es entsteht p-Amino-phenyl-äthyl-amin (II). o-Nitro-benzyl-cyanid (III) (resp. o-Amino-benzyl-cyanid), wo Amino- und Cyangruppe sich viel näher stehen, wird nur bis zum o-Amino-benzyl-cyanid (IV) reduziert. Hier also übt die Aminogruppe ihre schützende Wirkung auf die Cyangruppe aus. Ganz ähnlich liegen die Dinge bei den Nitro-benzo-nitrilen. Werden p- oder m-Nitro-benzo-nitril (V und VIII) hydriert, so übt die zunächst

¹⁾ loc. cit.

entstandene Aminogruppe diesen schützenden Einfluss auf die Cyan-
gruppe nicht aus, denn diese wird unter Aufnahme von 2 Wasserstoff-
atomen in beiden Fällen bis zum Aldim reduziert (VI und IX), das
dann weiter hydrolytisch gespalten wird zum Aldehyd (VII und X),
die Produkte der Reduktion sind also p- und m-Amino-benzaldehyd.
Im o-Nitrobenzo-nitril (XI) dagegen wird nur die Nitrogruppe
reduziert, der Cyanrest hingegen geht unter Wasseraufnahme in das
Säureamid über, d.h. es entsteht das Amid der Anthranilsäure (XII).

Eine o-nitrierte *Schiff'sche* Base, o-Nitro-benzal-anilin (XIII),
wird bis zum o-Amino-benzyl-anilin (XIV) reduziert.



Reduktion des o-Nitro-benzyl-cyanides¹⁾ (Formel III).

2 gr o-Nitro-benzyl-cyanid²⁾, gelöst in 100 cm³ Alkohol, 50 cm³
Wasser und 50 cm³ Essigester, wurden unter Zusatz von 5 gr Nickel-
katalysator mit Wasserstoff geschüttelt. Die Hydrierung verlief ziem-
lich gleichmässig und hörte auf, als nach 5½ Stunden 940 cm³ Wasser-
stoff aufgenommen worden waren. Nun wurde vom Katalysator ab-
filtriert und die dunkle, schwarzgrüne Lösung eingedampft. Es blieb
eine schwarzviolette Masse zurück, die weder selbst zum Krystallisieren
gebracht, noch in krystallisierende Salze verwandelt werden konnte.

¹⁾ Wir haben zum Vergleiche 20 gr Nitrobenzol in 250 cm³ Alkohol, 250 cm³ Wasser
und 90 cm³ Essigester gelöst, mit 40 gr Nickelkatalysator versetzt und mit Wasserstoff
geschüttelt. Nach 2 Stunden war die berechnete Menge Wasserstoff, 11,7 Liter, auf-
genommen, worauf die Wasserstoffabsorption vollkommen aufhörte. Wir erhielten
14,5 gr reines Anilin = 94% der Theorie.

²⁾ Dargestellt nach *Pschorr und Hoppe*, B. **43**, 2543 (1911). Das Verfahren gibt
gute Ausbeute.

Deshalb wurde sofort nach dem Abdestillieren mit Essigsäure-anhydrid vermischt und die Flüssigkeit im Vakuumexsiccator völlig abgedunstet. Der dunkelviolette Krystallrückstand wurde in alkoholisch-wässriger Lösung mehrfach mit Tierkohle gekocht, bis die Flüssigkeit farblos war. Beim Erkalten der eingeeengten Lösung schieden sich farblose, strahlenförmig angeordnete Nadeln ab, die bei 120⁰ schmolzen und in Alkohol und Essigester leicht, in Wasser etwas schwerer löslich waren. Ausbeute 1,97 gr. Von *Salkowski*¹⁾ ist das Acetylderivat des o-Amino-benzyl-cyanides schon dargestellt worden. Die von uns gefundenen Eigenschaften stimmen vollkommen mit seinen Angaben überein. (Er erhielt die Base durch Reduktion von o-Nitro-benzyl-cyanid mit Zinn und Salzsäure.)

Reduktion von p-Nitro-benzyl-cyanid.

20 gr p-Nitro-benzyl-cyanid (Formel I²⁾), gelöst in 300 cm³ Alkohol, 200 cm³ Essigester und 150 cm³ Wasser, wurden nach Zusatz von 40 gr Katalysator mit Wasserstoff geschüttelt. In den ersten 90 Minuten erfolgte die Wasserstoffaufnahme sehr rasch, dann liess sie stark nach. Da Aktivieren durch Einleiten von Luft wenig Erfolg hatte, wurden 15 gr frischer Katalysator zugesetzt, und so gelang es, 12,4 Liter Wasserstoff anzulagern; dies entspricht 81 % der Theorie. Aus dem Filtrate vom Katalysator verjagte man Alkohol und Essigester durch Einleiten von Wasserdampf. Die rückständige, klare, wässrige Lösung machte man mit Salzsäure sauer, dampfte auf ein kleines Volumen ein, versetzte mit überschüssiger konz. Natronlauge und extrahierte gründlich mit Äther im Extraktionsapparat. Auf solche Weise konnten 12 gr eines gelbbraunen, stark basischen Öles erhalten werden, das unter 13 mm Druck bei 147 bis 149⁰ als farblose Flüssigkeit überging. An der Luft nahm es rasch eine rotbraune Farbe an. Sein in Wasser leicht lösliches Chlorhydrat, welches, aus warmem Alkohol umkrystallisiert, in feinen Nadelchen erhalten wurde, besass den Smp. 280⁰. Die Analyse zeigte, dass das salzsaure Salz des p-Amino-phenyl-äthyl-amins vorlag (Formel II).

| | | |
|--|---------------------------------|--------------------------------|
| 0,2312 gr Subst. | gaben 0,3901 gr CO ₂ | und 0,1364 gr H ₂ O |
| 0,1974 gr Subst. | 0,2702 gr AgCl | |
| C ₈ H ₁₂ N ₂ · 2HCl | Ber. C 45,93 | H 6,69 Cl 33,97% |
| | Gef. „ 46,02 | „ 6,60 „ 33,84% |

Reduktion des p-Nitro-benzo-nitrils (Formel V).

Da p-Nitro-benzo-nitril³⁾ in Alkohol schwer löslich ist, musste zunächst ohne Zusatz von Wasser hydriert werden. 20 gr Nitril, 300 cm³ Alkohol, 300 cm³ Essigester, 50 gr Katalysator. Als 9,2 Liter Wasser-

¹⁾ B. 17, 508 (1884).

²⁾ Dargestellt nach *Gabriel*, B. 14, 2342 (1881).

³⁾ Dargestellt aus p-Nitro-benzoesäure auf dem Wege über das Chlorid und Amid. Das letztere wurde mit Phosphorpentoxyd destilliert.

stoff absorbiert waren, hörte die Hydrierung auf, nun wurden noch 250 cm³ Wasser zugefügt, worauf die Reduktion wieder einsetzte, so dass schliesslich nach 24 Stunden 14,12 Liter Wasserstoff aufgenommen worden waren. Aus dem schwach nach Ammoniak riechenden Filtrate vom Katalysator wurden Alkohol und Essigester mit Wasserdampf verjagt, dann machte man mit Salzsäure sauer, wobei die Lösung intensiv rot wurde. Man engte auf dem Wasserbade ein und extrahierte die mit Natronlauge alkalisch gemachte Lösung gründlich mit Äther (Extraktionsapparat). Nach dem Abdestillieren des Äthers hinterblieb eine dunkelrot gefärbte, schmierige Substanz, die nach kurzem Stehen fest wurde. Frisch dargestellt, löste sie sich leicht in heissem Wasser auf und schied sich beim Abkühlen als blutroter, gallertartiger Niederschlag ab; nach eintägigem Stehen aber hatte sie ihre Löslichkeit in Wasser vollkommen eingebüsst. Wurde in eine Lösung des Körpers in trockenem Äther trockenes Salzsäuregas eingeleitet, so fiel das braunrote, amorphe Chlorhydrat des p-Amino-benzaldehydes (Formel VII) aus; es wurde im Vakuum getrocknet.

0,2965 gr Subst. gaben 23,4 cm³ N₂ (11°, 731 mm)

0,2152 gr Subst. gaben 0,1979 gr AgCl

0,3385 gr Subst. gaben 0,3095 gr AgCl

C₇H₇NO · HCl Ber. N 8,89 Cl 22,54%

Gef. „ 9,00 „ 22,74; 22,61%

Mit dem p-Amino-benzaldehyd wurden folgende Reaktionen ausgeführt: 1. er reduzierte ammoniakalische Silberoxydlösung; 2. er bildete ein in gelben glänzenden Blättchen krystallisierendes Phenylhydrazon vom Smp. 175⁰¹); 3. er bildete ein Oxim vom Smp. 122 bis 123⁰²); 4. er lässt sich leicht diazotieren und kuppeln.

Reduktion des m-Nitro-benzo-nitrils.

Eine Lösung von 20 gr m-Nitro-benzo-nitril (Formel VIII) in 250 cm³ Alkohol und 200 cm³ Essigester wurde nach Zufügen von 40 gr Nickelkatalysator mit Wasserstoff geschüttelt. Als 8,5 Liter des Gases aufgenommen waren, wurden 150 cm³ Wasser und 10 gr frischer Katalysator hinzu gegeben. Nach 23 Stunden waren 13,5 Liter Wasserstoff absorbiert worden. Nach dem Abtreiben von Alkohol und Essigester fiel aus dem Filtrat vom Katalysator ein dicker, gelbflockiger Niederschlag aus. Er bildete nach dem Trocknen im Vakuumexsiccator ein amorphes gelbbraunes Pulver, Ausbeute 15,5 gr. In dieser Form ist es in Äther, Alkohol und Benzol löslich, trocknet man aber bei 60—70°, so verliert es die Löslichkeit fast ganz. Da es nicht gelang, ein Acetylderivat zu erhalten. Man löste in Essigsäure-anhydrid, liess durch mehrtägiges Evakuieren zur Trockne eindunsten, nahm den Krystallniederschlag in

¹) Walter und Kausch, J. pr. [2] 56, 103 (1897).

²) B. 16, 2001 (1883).

Alkohol auf und kochte mit Tierkohle, bis die Lösung klar wurde. Beim Einengen schied sich die Acetylverbindung in farblosen Nadeln aus, Smp. 122°.

0,2438 gr Subst. gaben 0,5911 gr CO₂ und 0,1209 gr H₂O
 0,2213 gr Subst. gaben 16,5 cm³ N₂ (13°, 740 mm)
 C₉H₉O₂N Ber. C 66,25 H 5,52 N 8,58%
 Gef. „ 66,12 „ 5,54 „ 8,66%

Es lag also das Acetylderivat des m-Amino-benzaldehyds vor. Das Semicarbazon des Aldehyds bildet gelbbraune Nadeln, die sich über 280° zersetzen, ziemlich schwer in Wasser löslich.

0,2351 gr Subst. gaben 0,4637 gr CO₂ und 0,1202 gr H₂O
 0,004590 gr Subst. gaben 0,009034 gr CO₂ und 0,002340 gr H₂O
 C₈H₁₀ON₄ Ber. C 53,93 H 5,61%
 Gef. „ 53,79; 53,68 „ 5,72; 5,70%

Der m-Amido-benzaldehyd selbst (Formel X) liess sich rein erhalten, als eine Lösung in einem Gemisch von Benzol und Toluol mit Benzin gefällt wurde: schwach gelber, flockiger Niederschlag. Der Körper reduziert ammoniakalische Silberoxydlösung unter Spiegelbildung. Mit Hydroxylamin bildet er ein Oxim, welches aus Alkohol in gelbbraunen, schillernden Blättchen gewonnen wird vom Smp. 195°.

Reduktion des o-Nitro-benzo-nitrils.

20 gr o-Nitro-benzo-nitril (Formel XI), 300 cm³ Alkohol, 200 cm³ Essigester und 50 gr Nickelkatalysator. Die Reduktion wurde in diesem Falle ohne Wasserzusatz ausgeführt. In 6 Std. 40 Min. wurden 10,84 Liter Wasserstoff absorbiert, dann erfolgte die Hydrierung sehr viel langsamer und hörte vollständig auf, als nach 28 Stdn. 13,3 Liter Wasserstoff aufgenommen worden waren. Aus der vom Katalysator abfiltrierten Flüssigkeit, welche in der Durchsicht intensiv blau aussah, schied sich beim langsamen Verdunsten ein weissblättriger, perlmutterglänzender Niederschlag ab, der das ganze Glas erfüllte. Der Körper wurde durch Kochen in alkoholisch-wässriger Lösung mit Tierkohle gereinigt. Es ergaben sich 16 gr weisser Krystalle vom Smp. 110°, leicht löslich in Alkohol, Essigester und Mineralsäuren. Die Substanz war das Amid der Anthranilsäure (Formel XII).

20,000 mgr Subst. gaben 45,095 mgr CO₂ und 10,800 mgr H₂O
 19,895 mgr Subst. gaben 44,885 mgr CO₂ und 10,430 mgr H₂O
 0,1685 gr Subst. gaben 30,0 cm³ N₂ (8°, 732 mm)
 0,2142 gr Subst. gaben 37,8 cm³ N₂ (12°, 738 mm)
 C₇H₈ON₂ Ber. C 61,75 H 5,88 N 20,59%
 Gef. „ 61,49; 61,53 „ 6,04; 5,86 „ 20,83; 20,52%

Aus dem Katalysator konnten durch Extraktion mit Äther weitere 1½ gr des Amids gewonnen werden. Beim Kochen mit Alkali usw. konnte Anthranilsäure erhalten werden, mit allen ihren charakteristischen Eigenschaften. Als man das Amid sorgfältig mit verdünnter Salzsäure verseifte, liess sich eine prachtvoll krystallisierende Verbin-

dung isolieren, die nichts anderes war, als das Chlorhydrat des an-
thranilsauren Ammoniums.

Die krystallographischen und optischen Untersuchungen wurden am hiesigen
mineralogischen Institut von Herrn cand. phil. *Otto Grütter* ausgeführt, dem wir für
seine Mühe und Arbeit bestens danken.

System und Klasse: Monoklin-prismatisch.

Achsenverhältnis: $a : b : c = 0,4566 : 1 : 1,4362$.

Winkel $\beta = 75^\circ 34'$.

Nach der Krystaltracht zwei Typen unterscheidbar:

1. Lose Einzelkrystalle, von gipskrystallähnlichem Habitus, dünn tafelig nach
(010), bestehen aus der Kombination (010), (110) und (011).

2. Dicktafelige, radialstrahlige, miteinander verwachsene Krystalle, die nach der
c-Achse gestreckt sind und bei denen zur vorigen Flächenkombination noch die Fläche
(102) hinzutritt.

| Winkeltabelle | berechnet | gemessen |
|---------------|-----------|----------|
| 010 : 110 | — | 66° 8' |
| 110 : 110 | 47° 44' | 47° 44' |
| 010 : 011 | — | 35° 42' |
| 011 : 011 | 108° 36' | 108° 36' |
| 110 : 011 | — | 78° 40' |
| 110 : 011 | 62° 34' | 62° 19' |
| 102 : 011 | 66° 51' | 66° 39' |
| 102 : 110 | 36° 10' | 36° |

Spaltbarkeit: nach (010) gut, kleine Krystalle zeigen deutliche Spaltbarkeit nach-
(103), (104), (104) und (103), es sind dies Flächen, die bei der Auskrystallisation auf
einem Objektträger zur Ausbildung gelangen.

Spezifisches Gewicht: Es wurde mittels der Pyknometermethode in Xylol bestimmt
und beträgt in bezug auf Wasser 1,1744.

Optisches: Die Werte der Hauptbrechungsindices für weisses Licht sind:

$$n_\alpha = 1,536 \quad n_\beta = 1,653 \quad n_\gamma = 1,664 .$$

Die maximale Doppelbrechung $n_\gamma - n_\alpha = 0,128$.

Lage der Achsenebene ist senkrecht zur Symmetrieebene n_γ , parallel b , die Aus-
löschungsschiefe $n_\alpha : c$ beträgt 41° im spitzen Winkel β , Achsendispersion $\rho < \delta$.

Reduktion von o-Nitro-benzal-anilin.

Da die Reduktion einer in der o-Stellung nitrierten *Schiff'schen*
Base ein gewisses Interesse beanspruchte, so wählten wir dafür das
o-Nitro-benzal-anilin (Formel XIII)¹⁾. 20 gr o-Nitro-benzal-anilin,
gelöst in 300 cm³ Alkohol, 200 cm³ Essigester und 200 cm³ Wasser, nahmen
bei Gegenwart von 50 gr Nickelkatalysator Wasserstoff rasch und gleich-
mässig auf. Nach 7,5 Stdn. waren 9,2 Liter absorbiert, für 4 H₂ waren
9,5 Liter erforderlich. Es wurde vom Nickelkatalysator abfiltriert und
dieser solange ausgewaschen, bis eine mit verdünnter Salzsäure angesäuerte
Probe des Filtrates beim Eindampfen keinen Rückstand mehr hinter-

¹⁾ *Knoevenagel*, B. 31, 2609 (1899).

liess. Nach dem Abdestillieren von Alkohol und Essigester mit Wasserdampf schieden sich im Destillierkolben kleine Mengen eines schwarzen, teerartigen Produktes ab, davon wurde abfiltriert, mit verdünnter Salzsäure angesäuert und eingeeengt. Nach Zusatz von Natronlauge wurde ausgeäthert und auf solche Weise ein braunes Öl erhalten, das allmählich krystallin erstarrte. Aus einer verdünnten alkoholischen Lösung konnte der Körper durch wiederholtes Kochen mit Tierkohle in Form feiner, weisser Nadelchen erhalten werden, sie zeigten den Smp. 32°

0,2218 gr Subst. gaben 0,6394 gr CO₂ und 0,1413 gr H₂O

0,1582 gr Subst. gaben 19,75 cm³ N₂ (15°, 734 mm)

C₁₃H₁₄N₂ Ber. C 78,78 H 7,07 N 14,14%

Gef. „ 78,62 „ 7,12 „ 14,29%

Der Körper war das o-Amino-benzyl-anilin¹⁾ (Formel XIV).

Reduktion des o-Nitro-anilins.

2,7 gr o-Nitro-anilin, 80 cm³ Alkohol, 80 cm³ Essigester und 5 gr Katalysator. Die theoretisch nötige Menge Wasserstoff, 1,4 Liter, war nach 4,5 Stdn. aufgenommen. Die Aufarbeitung ergab reines o-Phenylendiamin, schwach violett gefärbte Krystalle vom Smp. 102°. Das Chlorhydrat wurde analysiert.

0,005203 gr Subst. gaben 0,007536 gr CO₂ und 0,002618 gr H₂O

0,2438 gr Subst. gaben 32,9 cm³ N₂ (18°, 746 mm)

C₆H₁₀N₂Cl₂ Ber. C 39,77 H 5,52 N 15,47%

Gef. „ 39,52 „ 5,63 „ 15,54%

Basel, Anstalt für Organische Chemie.

Die katalytische Reduktion einiger Cyanverbindungen des Naphtalins

von **H. Rupe** und **Albert Metzger**.

(2. X. 25.)

Die Versuche, welche in der vorhergehenden Mitteilung beschrieben worden sind, ergaben die interessante Tatsache, dass die Aminogruppe im Benzolkern unter bestimmten Bedingungen eine eigentümliche „schützende“ Wirkung ausüben kann auf eine im gleichen Kern befindliche CN-Gruppe, indem nämlich diese bei der katalytischen Reduktion mit Wasserstoff in Gegenwart von Nickel gar nicht angegriffen und hydriert wird. Wie nachstehend gezeigt werden soll, scheint dies in der Tat eine neue, noch unbekannte Wirkung der Aminogruppe zu sein. Dieselben Erfahrungen sind von uns auch in der Naphtalinreihe gemacht worden. Werden nämlich 1,5-, 2,5- und 1,2-Nitro-naphto-nitril mit Wasserstoff

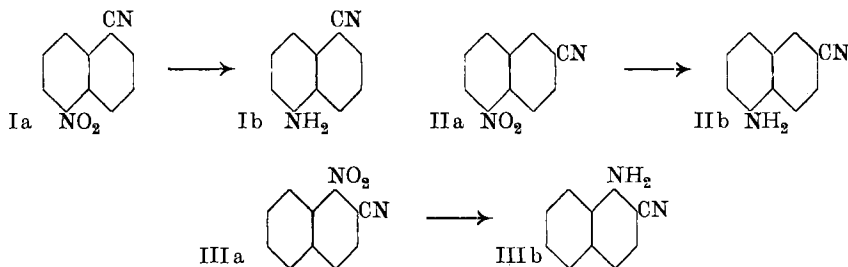
¹⁾ Söderbaum und Widmann, B. 23, 2183, 2187 (1890).

und Nickel behandelt, so wird nur die Nitrogruppe reduziert bis zur Aminogruppe, der CN-Rest wird gar nicht angegriffen, und es entstehen die entsprechenden Amino-naphto-nitrile (Formeln I, II, III).

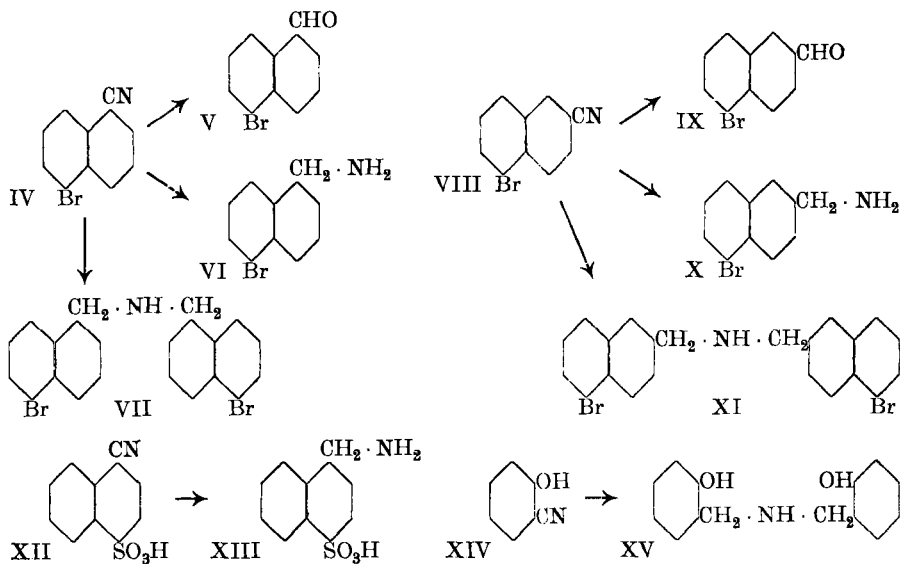
Wie ist diese Wirkung der Aminogruppe zu erklären? Wir dachten daran, dass diese Schutzwirkung zurückzuführen sei auf die positiven basischen Eigenschaften der Aminogruppe und versuchten deshalb, ein Benzoylderivat, das Benzoyl-1,5-amido-naphto-nitril, katalytisch zu hydrieren. Es zeigte sich aber, dass überhaupt kein Wasserstoff aufgenommen wurde. Auch in diesem Falle konnte also die CN-Gruppe nicht reduziert werden. Wir haben also vorläufig noch keine Erklärung dafür, worauf diese eigentümliche „Schutzwirkung“ der NH₂-Gruppe zurückzuführen ist.

Wird die NH₂-Gruppe durch andere Reste, wie Br, OH, oder SO₃H ersetzt, so üben diese keinerlei „schützende“ Wirkung aus, indem die Cyangruppe vollständig reduziert wird. Aber sowohl die Natur dieser Radikale, als ihre Stellung zur CN-Gruppe beeinflussen den quantitativen Verlauf der Reaktion, indem die Produkte der Hydrierung stets in verschiedenen Mengen gebildet werden. Wie früher schon mitgeteilt worden ist, bilden sich bei der Reduktion des α -Naphto-nitrils 13,3% Alkohol, 3,3% primäre Base und 40% sekundäre Base, bei der Reduktion des β -Naphto-nitrils 15% Alkohol, 11% sekundäre Base neben 50% Schiff'scher Base¹. 1,5-Brom-naphto-nitril (IV) lieferte uns bei der Reduktion 12,1% Aldehyd (V), 46,5% primäre Base (VI) und 7,1% sekundäre Base (VII). 2,5-Brom-naphto-nitril (VIII) dagegen lieferte 15,0% Aldehyd (IX), 62,5% primäre Base (X) und 2,5% sekundäre Base (XI). 1-Cyan-naphtalin-4-sulfosäure (XII) endlich ergab bei der katalytischen Reduktion ausschliesslich die primäre Base in sehr guter Ausbeute (XIII).

Um auch den Einfluss der OH-Gruppe auf die Reduzierbarkeit des CN-Restes im Benzolkern zu untersuchen, unterwarfen wir o-Oxybenzo-nitril (XIV) der katalytischen Reduktion. Dabei entstand nur eine sekundäre Base, das Di(o-oxy-benzyl)amin (XV).



¹) Rupe und Becherer, Helv. 6, 880 (1923).



Reduktion des 1,5-Nitro-naphthyl-nitrils.

Wir stellten das 1,5-Nitro-naphtho-nitril (Formel Ia) nach *Graeff*¹⁾ dar, mit der kleinen Abänderung, dass wir die Reinigung durch Umkrystallisieren aus heissem Alkohol unter Zusatz von Tierkohle vornahmen. Das 1,5-Derivat wird auf diese Weise sogleich ganz rein erhalten. Zur Hydrierung löste man 5 gr Nitril in 400 cm³ Essigester, 100 cm³ Alkohol und 30 cm³ Wasser, dazu kamen 10 gr frischer Nickelkatalysator. Der Wasserstoff wurde beim Schütteln anfangs rasch aufgenommen, die Hydrierung hörte aber auf, als 1900 cm³ Wasserstoff absorbiert worden waren. Für 3 Mol. H₂ berechnen sich 3260 cm³ Wasserstoff, es sind also im ganzen 60% der berechneten Menge aufgenommen worden. Zusatz von neuem Katalysator bewirkte keine weitere Reduktion. Beim Öffnen der Flasche konnte kein Ammoniak nachgewiesen werden. Es wurde vom Katalysator abfiltriert und in die tiefgelbe Flüssigkeit Wasserdampf eingeleitet, um Alkohol und Essigester abzutreiben. Beim Erkalten fiel das Reduktionsprodukt als braungelber Körper aus, er konnte aus heissem Wasser unter Zusatz von Tierkohle umkrystallisiert werden, wobei schöne, grünlich-gelbe Nadeln erhalten wurden, vom Smp. 137°, leicht löslich in Alkohol, Äther und heissem Wasser.

0,1955 gr Subst. gaben 27,8 cm³ N₂ (11°, 748 mm)

C₁₁H₈N₂ Ber. N 16,66%

Gef. „ 16,64%

Der Körper ist das von *Friedländer*²⁾ zuerst dargestellte 1,5-Naphthyl-amin-nitril (Formel Ib). Es zeigte sich bei einer zweiten Re-

¹⁾ B. 14, 1065 (1881).

²⁾ C. 1899, I. 288. *Friedländer* erhielt es durch Destillation eines Gemisches von 1,5-naphthylamin-sulfosaurem Natrium mit Kaliumferrocyanid.

duktion, dass man auch mit weniger Essigester auskommt. Als eine Suspension von 5 gr Nitril in 200 cm³ Alkohol und 100 cm³ Essigester mit Wasserstoff geschüttelt wurde, löste sich das Nitril bei der fortschreitenden Hydrierung vollständig auf.

Benzoylderivat. 5 gr des Amido-naphto-nitrils, gelöst in 20 gr Pyridin, versetzte man tropfenweise unter Schütteln mit 4 gr Benzoylchlorid. Nach einstündigem Erwärmen auf dem Wasserbade wurde in Wasser gegossen, es schied sich ein gelbes Öl aus, das allmählich fest wurde. Nach dem Abfiltrieren und gutem Auswaschen mit Wasser wurde der Körper zur Entfernung von Verunreinigungen mit Äther, in dem er selbst unlöslich ist, behandelt und dann zweimal aus heissem Alkohol umkrystallisiert. Das Benzoylderivat bildet farblose, perlmutterglänzende Blättchen vom Smp. 211—212°. Sie sind leicht löslich in heissem Alkohol, heissem Eisessig und Essigester, unlöslich in Äther, Benzin und Benzol.

0,1376 gr Subst. gaben 12,2 cm³ N₂ (9°, 743 mm)

C₁₈H₁₂ON₂ Ber. N 10,29%

Gef. „ 10,37%

4 gr der Benzoylverbindung wurden in einer Lösung von 200 cm³ Essigester, 100 cm³ Alkohol und 10 cm³ Wasser, mit 10 gr Nickelkatalysator versetzt und mit Wasserstoff geschüttelt. Anfangs konnte eine ganz geringe Aufnahme von Wasserstoff beobachtet werden, die aber schon nach kurzer Zeit vollständig aufhörte. Irgend eine Reduktion war nicht eingetreten.

Reduktion des 2,5-Nitro-naphto-nitrils.

Zur Hydrierung gelangte eine Lösung von 10 gr 2,5-Nitro-naphto-nitril (Formel IIa)¹⁾ in 200 cm³ Essigester, 100 cm³ Alkohol und 10 cm³ Wasser, dazu kamen 20 gr Nickelkatalysator. Die Wasserstoffaufnahme verlief genau wie beim 1,5-Nitril. In vier Stunden wurden 4150 cm³ absorbiert, das entspricht 60% von 3 Mol. H₂. Nach dem Verjagen von Alkohol und Essigester aus dem Filtrate vom Nickelkatalysator mit Wasserdampf, schied sich nach und nach ein öliges Produkt aus. Es konnte durch Aufnahme in Alkohol und vorsichtiges Versetzen mit Wasser als amorpher, gelber Niederschlag erhalten werden. Zur weitem Reinigung stellten wir das in Wasser leicht lösliche, farblose Chlorhydrat dar und fällten hieraus die freie Base mit Sodalösung, welche nach dem Umkrystallisieren aus verdünnter Essigsäure gelbe Nadeln bildete, vom Smp. 141—142°. Der Körper war durchaus identisch mit dem schon bekannten 2,5-Amido-naphto-nitril²⁾ (Formel II b).

0,1228 gr Subst. gaben 18,0 cm³ N₂ (13°, 736 mm)

C₁₁H₈N₂ Ber. N 16,66%

Gef. „ 16,71%

¹⁾ Dargestellt nach Graeff durch Nitrieren von β-Naphto-nitril. B. 16, 2246 (1883).

²⁾ D.R.P. Nr. 92995, Frdl. IV, 611.

Reduktion des 1,2-Nitro-naphto-nitrils.

Dies Nitril (Formel IIIa) wurde nach *Friedländer* und *Littner*¹⁾ aus 1,2-Nitro-naphtyl-amin nach der Methode von *Sandmeyer* dargestellt. Zur Hydrierung wurde eine Lösung von 5 gr Nitril, 200 cm³ Essigester, 100 cm³ Alkohol und 20 cm³ Wasser benützt, die mit 10 gr Nickelkatalysator beschickt wurde. Die Hydrierung verlief anfangs sehr rasch, in 1 St. 40 Min. wurden 1980 cm³ Wasserstoff aufgenommen, für 3 H₂ berechnen sich 1956 cm³. Ammoniak war bei der Reduktion nicht entstanden, die vom Katalysator abfiltrierte Lösung zeigte schwache violette Fluorescenz. Nach dem Abdestillieren von Alkohol und Essigester mit Wasserdampf fiel ein Körper als farblose, silberglänzende Nadelchen aus, der nach dem Umkrystallisieren aus heissem Alkohol den Smp. 191—192° besass. Er war das von *Friedländer* und *Littner*²⁾ durch Reduktion von 1,2-Nitro-naphto-nitril mit Eisen und Essigsäure erhaltene 1,2-Amido-naphto-nitril (Formel IIIb).

0,0978 gr Subst. gaben 14,1 cm³ N₂ (14°, 740 mm)

C₁₁H₈N₂ Ber. N 16,66%
Gef. „ 16,50%

Reduktion des Natriumsalzes der 1-Cyan-4-naphtalin-sulfosäure.

20 gr des Natriumsalzes³⁾ (Formel XII), gelöst in 200 cm³ Wasser, schüttelte man nach Zugabe von 40 gr Nickelkatalysator mit Wasserstoff. In vier Stunden wurden 3350 cm³ aufgenommen. Die berechnete Menge für 2 H₂ wäre 4120 cm³, es wurden also 81,3% der Theorie an Wasserstoff angelagert.

| Zeit | 1/2 h | 1 h | 1 1/2 h | 2 h | 2 1/2 h | 3 h | 3 1/2 h | 4 h |
|--|-------|------|---------|------|---------|------|---------|------|
| Aufgenommen cm ³ H ₂ in der Zeiteinheit . . | 780 | 630 | 630 | 630 | 410 | 150 | 90 | 30 |
| Total aufgenommen . | 780 | 1410 | 2040 | 2670 | 3080 | 3230 | 3320 | 3350 |

Als die nur wenig nach Ammoniak riechende, vom Nickelkatalysator abfiltrierte, hellbraune Flüssigkeit mit Wasserdampf behandelt wurde, ging in Spuren ein ölartiges Produkt über, vielleicht ein Aldehyd, da es *Fehling'sche* Lösung reduzierte. Der Kolbenrückstand wurde darauf mit Salzsäure angesäuert und auf dem Wasserbade bis zu einem Viertel des ursprünglichen Volumens eingedampft. Beim Erkalten schied sich ein schwach braun gefärbter, gallertartiger Niederschlag ab, der sehr schwer zu filtrieren war. Es gelang aber, durch Kochen der wässrigen Lösung mit Tierkohle und Abkühlen, lange farblose Nadelchen zu erhalten, welche in Wasser ziemlich leicht löslich waren. Aus 20 gr

¹⁾ B. 48, 330 (1915). ²⁾ B. 48, 331 (1915).

³⁾ Wir verdanken dieses Präparat der Freundlichkeit der *Gesellschaft für chemische Industrie*, Basel.

Natriumsalz wurden 15 gr dieser Substanz erhalten. Ihre Analyse zeigte, dass eine primäre Base vorlag.

0,2640 gr Subst. gaben 13,3 cm³ N₂ (11°, 744 mm)
 0,3200 gr Subst. gaben 0,3176 gr BaSO₄
 C₁₁H₁₁O₃SN Ber. N 5,90 S 13,50%
 Gef. „ 5,85 „ 13,63%

Das Natriumsalz des Körpers bildet mikroskopisch feine, in Wasser sehr leicht lösliche Nadeln. Versetzt man ihre Lösung mit Bariumchlorid, so fällt in kurzer Zeit das ziemlich schwer lösliche Bariumsalz aus, welches nach einmaligem Umkrystallisieren aus heissem Wasser lange, farblose Nadeln bildet.

0,2461 gr Subst. gaben 10,2 cm³ N₂ (737 mm, 15°)
 C₂₂H₂₀O₆S₂N₂Ba Ber. N 4,59%
 Gef. „ 4,68%

Reduktion des 1,5-Brom-naphto-nitrils.

Unsere Versuche, 1,5-Brom-naphto-nitril (Formel IV) n. *Sandmeyer*¹⁾ darzustellen, ergaben keine guten Ausbeuten. Wir zogen es deswegen vor, das Nitril nach einer älteren Vorschrift von *Hausmann*²⁾ zu gewinnen, nämlich durch Bromieren einer Lösung von Naphtonitril in Schwefelkohlenstoff, wobei es in einer Ausbeute von 40—50% erhalten wird. 14 gr Nitril, 900 cm³ Essigester, 100 cm³ Alkohol, 10 cm³ Wasser, 50 gr Nickelkatalysator. Es wurden in 4 Stdn. 30 Min. 2760 cm³ Wasserstoff aufgenommen. Starker Geruch nach Ammoniak. Vor dem Abfiltrieren vom Nickelkatalysator wurde das Reduktionsprodukt auf dem Wasserbade erwärmt und der Nickelkatalysator mit heissem Essigester-Alkoholgemisch nachgewaschen. Dann wurde mit Salzsäure kongosauer gemacht und Alkohol und Essigester mit Wasserdampf vertrieben.

A. Wasserdampfdestillat.

Mit dem Wasserdampf war eine Substanz übergegangen, welche sich teils in der Vorlage, teils im Kühlerrohr in feinen Nadelchen abschied. Sie reduzierte ammoniakalische Silbernitratlösung und *Fehling*-sche Lösung, es lag also ein Aldehyd vor. Zur Reinigung benutzten wir das Semicarbazon, aus welchem durch Kochen mit 20-proz. Schwefelsäure (Oxalsäure zersetzt es nicht) und darauffolgende Destillation mit Wasserdampf der 1,5-Brom-napht-aldehyd (Formel V) ganz rein erhalten wurde. Er bildet nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol feine, weisse Nadelchen, vom Smp. 102—103°, leicht löslich in heissem Alkohol und Äther.

5,364 mgr Subst. gaben 10,630 mgr CO₂ und 1,405 mgr H₂O
 0,1640 gr Subst. gaben 0,1305 gr AgBr
 C₁₁H₇OBr Ber. C 56,18 H 3,00 Br 34,00%
 Gef. „ 56,16 „ 2,93 „ 33,86%

¹⁾ B. 35, 2804 (1902)

²⁾ B. 9, 1516 (1876).

Semicarbazon. 0,5 gr Aldehyd, gelöst in 50 cm³ Alkohol, versetzte man mit einer Lösung von 0,5 gr Semicarbazid-chlorhydrat in möglichst wenig Wasser und darauf mit 0,5 gr festem Kaliumacetat. Der sofort ausfallende, feine, krystalline Niederschlag wurde nach einigem Stehen abgesogen, gewaschen und aus heissem Eisessig umkrystallisiert; seidenglänzende, weisse Nadelchen, die sich bei 257—259° zersetzen. Das Semicarbazon ist schwer löslich in heissem Alkohol und in Essigester, ganz unlöslich in Äther, Benzin und Benzol.

0,1076 gr Subst. gaben 13,1 cm³ N₂ (11°, 752 mm)
 C₁₂H₁₀ON₃Br Ber. N 14,39%
 Gef. „ 14,25%

Oxim. Aus einer alkoholischen Lösung von 0,5 gr Aldehyd, die mit 0,4 gr Hydroxylamin-chlorhydrat vermischt und mit Soda neutralisiert worden war, schieden sich nach 24 Stunden feine Nadelchen aus. Nach dem Auswaschen mit Wasser und Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol wurde das Oxim in federförmigen, verfilzten Nadeln vom Smp. 133—134° erhalten. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Essigester, heissem Benzin und Benzol.

0,1592 gr Subst. gaben 8,1 cm³ N₂ (15°, 736 mm)
 C₁₁H₈ON Ber. N 5,60%
 Gef. „ 5,73%

B. Mit Wasserdampf nichtflüchtiger Teil.

1. *Wasserlöslicher Teil.* Erwärmt man den gesamten Kolbenrückstand zum Sieden, so löst sich der grösste Teil des ausgefallenen Körpers auf, wobei nur ein kleiner Teil als feste, braune Masse zurückbleibt. Aus dem Filtrate scheiden sich nach dem Erkalten glänzende Nadelchen ab, die noch zwei- bis dreimal aus heissem Wasser unter Zusatz von einigen Tropfen Salzsäure umkrystallisiert wurden. Zur Analyse wurde der Körper durch längeres Verweilen im Exsiccator getrocknet. Es lag das Chlorhydrat des 5-Brom-1-naphtho-methylamins vor.

0,2236 gr Subst. gaben 9,75 cm³ N₂ (10°, 745 mm)
 C₁₁H₁₁NBrCl Ber. N 5,14%
 Gef. „ 5,09%

Salpetersaures Salz. Versetzt man eine Lösung des Chlorhydrates mit verdünnter Salpetersäure, so krystallisiert bald das schwerlösliche Nitrat aus. Man erhält es durch einmaliges Umkrystallisieren aus heissem Wasser in farblosen Nadelchen.

0,1970 gr Subst. gaben 15,8 cm³ N₂ (11°, 745 mm)
 C₁₁H₁₁O₃N₂Br Ber. N 9,37%
 Gef. „ 9,21%

Oxalat. Aus der mit Oxalsäure versetzten Lösung des Chlorhydrats krystallisiert das oxalsaure Salz, das sehr schwer löslich ist, sofort aus.

0,2216 gr Subst. gaben 8 cm³ N₂ (11°, 742 mm)
 C₁₃H₁₂O₄NBr Ber. N 4,29%
 Gef. „ 4,18%

Die freie Base (Formel VI) wird aus dem Chlorhydrat durch Schütteln mit verdünnter Sodalösung und Äther gewonnen. Beim Verdunsten des Äthers fällt die Base als krystallinisches Pulver aus. Zum Umkrystallisieren benutzt man am besten eine heisse Mischung von Alkohol und etwas Essigester, beim Erkalten scheiden sich an den

Wänden weisse, zu Rosetten vereinigte Nadelchen ab, die beim Erhitzen bei 138–139° zusammensintern und bei 141° unter Gasentwicklung sich zersetzen. Der Körper ist ziemlich schwer löslich in Äther und Benzin.

0,1300 gr Subst. gaben 6,4 cm³ N₂ (11°, 754 mm)

0,2145 gr Subst. gaben 0,1686 gr AgBr

| | | |
|-------------------------------------|-------------|-----------|
| C ₁₁ H ₁₀ NBr | Ber. N 5,93 | Br 33,62% |
| | Gef. „ 5,79 | „ 33,45% |

2. *Wasserunlöslicher Teil.* Der in Wasser unlösliche, harzige Klumpen bildende Rückstand wurde mit Äther gewaschen, wobei er sich in ein braunes Pulver verwandelte. Der Körper ist in Äther sehr schwer löslich, doch gelang es, durch Schütteln mit verdünnter Natronlauge und Essigester, die Base in Lösung zu bringen. Beim Verdunsten scheidet sich aus dem Ester ein krystalliner Körper aus, der nach nochmaligem Umkrystallisieren aus heissem Essigester farblose, trapezförmige Blättchen bildet vom Smp. 142°. Wie die Analyse zeigt, liegt hier die sekundäre Base vor, das Di(5,1-Brom-naphto-methyl)-amin (Formel VII).

0,2320 gr Subst. gaben 6,5 cm³ N₂ (12°, 746 mm)

0,2078 gr Subst. gaben 0,1722 gr AgBr

| | | |
|--|-------------|-----------|
| C ₂₂ H ₁₇ NBr ₂ | Ber. N 3,08 | Br 35,12% |
| | Gef. „ 3,24 | „ 35,26% |

Auch diese Base bildet mit Salpetersäure und Oxalsäure sehr schwer lösliche Salze.

Das salzsaure Salz wurde erhalten, als bei einer zweiten Reduktion das Filtrat vom Nickelkatalysator mit Salzsäure versetzt wurde. Beim Stehen schieden sich feine, seidenglänzende Nadelchen aus. Zur Analyse wurden sie bei 100° getrocknet.

0,2294 gr Subst. gaben 5,85 cm³ N₂ (11°, 740 mm)

| | |
|---|--------------|
| C ₂₂ H ₁₈ NBr ₂ Cl | Ber. N 2,85% |
| | Gef. „ 2,94% |

Nitrat. Das Nitrat konnte auf dieselbe Weise erhalten werden. Auf Zusatz von konz. Salpetersäure zum Filtrate vom Nickelkatalysator krystallisierte das Salz fast momentan in feinen Nadelchen aus.

0,1825 gr Subst. gaben 8,8 cm³ N₂ (12°, 754 mm)

| | |
|---|--------------|
| C ₂₂ H ₁₈ O ₃ N ₂ Br ₂ | Ber. N 5,49% |
| | Gef. „ 5,65% |

Reduktion des 2,5-Brom-naphto-nitrils.

8 gr Nitril¹⁾ (Formel VIII), 400 cm³ Essigester, 100 cm³ Alkohol, 5 cm³ Wasser und 20 gr Nickelkatalysator. Die Reduktion verlief gut, nach 2 Stdn. 40 Min. waren 1450 cm³ Wasserstoff aufgenommen, berechnet für 2 H₂ 1650 cm³. Die Absorption hörte dann auf. Starker Geruch nach Ammoniak. Die Aufarbeitung des Reduktionsproduktes wurde wie die beim 1,5-Derivat vorgenommen. Mit Wasserdampf destillierte hier ein Körper über, der sich als der 2,5-Brom-naphtaldehyd erwies (Formel IX).

¹⁾ B. 9, 1516 (1876).

Sein Semicarbazon war so schwer spaltbar, dass wir den Körper aus dem Oxim rein darstellten. Durch nochmalige Destillation mit Wasserdampf wurde der Aldehyd analysenrein erhalten. Aus Alkohol umkrystallisiert, bildet er feine, weisse Nadelchen vom Smp. 78°.

4,162 mgr Subst. gaben 8,592 mgr CO₂ und 1,062 mgr H₂O
 $C_{11}H_7OBr$ Ber. C 56,18 H 3,00%
 Gef. „ 56,32 „ 2,87%

Oxim. Wurde mit vermittelst Soda schwach alkalisch gemachter Hydroxylaminlösung dargestellt. Das in kurzer Zeit auskrystallisierende Oxim wird, nach dem Abfiltrieren und Auswaschen, aus Alkohol oder Benzin umkrystallisiert; weisse, verästelte Nadelchen vom Smp. 178°, leicht löslich in Alkohol, Essigester, Äther und Benzin.

10,735 mgr Subst. gaben 0,5439 cm³ N₂ (18°, 736 mm)
 $C_{11}H_8ON$ Ber. N 5,60%
 Gef. „ 5,75%

Semicarbazon. Es bildet, aus Eisessig umkrystallisiert, kleine, zu Büscheln vereinigte Nadelchen vom Smp. 270°.

0,1422 gr Subst. gaben 17,7 cm³ N₂ (11°, 744 mm)
 $C_{12}H_{10}ON_3Br$ Ber. N 14,39%
 Gef. „ 14,49%

Phenylhydrazon. Aus einer Lösung von 0,5 gr Aldehyd in 50 cm³ Alkohol, mit der berechneten Menge Phenylhydrazin und einigen Tropfen Eisessig versetzt, scheidet sich der Körper nach längerem Stehen aus. Nach dreimaligem Umkrystallisieren aus Alkohol bildet das Phenylhydrazon fast farblose, verfilzte Nadeln, vom Smp. 151°, leicht löslich in Alkohol, Äther und Kohlenwasserstoffen.

0,1926 gr Subst. gaben 13,9 cm³ N₂ (12°, 754 mm)
 $C_{17}H_{15}N_2Br$ Ber. N 8,56%
 Gef. „ 8,45%

Dem Lichte ausgesetzt, wird das Phenylhydrazon zuerst gelb, nach längerer Zeit rot.

Primäres 2,5-Brom-naphto-methylamin (Formel X).

Vor dem Übertreiben von Alkohol, Essigester und Aldehyd war die Reduktionsflüssigkeit schwach mit Salzsäure angesäuert worden. Nach dem Erkalten fiel eine graubraune Masse aus, die sich beim Kochen zum grössten Teil auflöste. Zurück blieb etwas braunes Harz. Beim Erkalten des Filtrates fiel das Chlorhydrat der primären Base rasch aus, nach zweimaligem Umkrystallisieren aus verdünnter Salzsäure, unter Zusatz von etwas Tierkohle, konnte das Salz in kleinen, weissen Nadeln erhalten werden.

0,2090 gr Subst. gaben 9,6 cm³ N₂ (11°, 738 mm)
 $C_{11}H_{11}NBrCl$ Ber. N 5,14%
 Gef. „ 5,29%

Nitrat. Aus einer heissen, wässrigen Lösung des Chlorhydrates fällt verdünnte Salpetersäure das Nitrat sofort aus. Aus heissem Wasser umkrystallisiert, bildet es lange, büschelförmig vereinigte Nadeln.

0,2837 gr Subst. gaben 23,4 cm³ N₂ (13°, 747 mm)
 $C_{11}H_{11}O_3N_2Br$ Ber. N 9,37%
 Gef. „ 9,53%

Saures Oxalat. Sowohl aus der Lösung des salzsauren, als des salpetersauren Salzes fällt auf Zusatz von Oxalsäure das Oxalat rasch aus; es ist schwer löslich in kaltem, ziemlich leicht löslich in heissem Wasser und bildet feine, weisse Nadelchen.

0,2412 gr Subst. gaben 9,2 cm³ N₂ (14°, 740 mm)

C₁₃H₁₂O₄NBr Ber. N 4,29%
Gef. „ 4,36%

Die Salze der 2,5-Verbindung sind entschieden schwerer löslich in Wasser als die des 1,5-Derivates. In beiden Fällen ist das Oxalat am schwersten löslich.

Die freie Base wird durch Schütteln der Salze mit verdünnter Natronlauge und Äther oder besser Essigester gewonnen. Zur Reinigung löst man sie in einem Gemisch von warmem Alkohol und Essigester, woraus sie in kleinen, verzweigten Nadelchen vom Smp. 111—112° auskrystallisiert. Löslich in heissem Alkohol, Essigester und heissem Benzin, schwer löslich in kaltem Alkohol und Äther.

10,474 mgr Subst. gaben 0,5578 cm³ N₂ (18°, 736 mm)

C₁₁H₁₀NBr Ber. N 5,93%
Gef. „ 6,05%

Der sehr kleine, in verdünnter Salzsäure unlösliche Rückstand (von der Filtration des salzsauren Salzes der primären Base) wurde mit Äther gewaschen, das zurückbleibende graue Pulver war in allen Lösungsmitteln unlöslich. Seine Menge betrug etwa 0,2 gr. Eine Stickstoffbestimmung zeigte, dass aller Wahrscheinlichkeit nach das salzsaure Salz der sekundären Base vorlag, das 5,2-Di(brom-naphtho-methyl)-amin-chlorhydrat (Formel XI).

0,1895 gr Subst. gaben 5,00 cm³ N₂ (11°, 746 mm)

C₂₂H₁₈NBr₂Cl Ber. N 2,85%
Gef. „ 3,01%

Reduktion des o-Oxy-benzo-nitrils.

Das o-Oxy-benzo-nitril (Formel XIV) wurde nach der Vorschrift von Bone und Meyer¹⁾ dargestellt. 6,5 gr Nitril, 300 cm³ Alkohol, 50 cm³ Wasser und 20 gr Katalysator. Die Wasserstoffaufnahme verlief rasch, sie hörte auf nach 2 Stdn. und 10 Min., als 2380 cm³ aufgenommen worden waren. Berechnet für 2 H₂ 2610 cm³, Aufnahme gleich 91% der Theorie. Die vom Nickelkatalysator abfiltrierte Lösung war tief gelb gefärbt und roch stark nach Ammoniak. Zuerst wurde mit Tierkohle gekocht, wobei die Farbe sich aufhellte. Auf Zusatz von Wasser zum Filtrate fiel nach und nach ein fein krystallines, grünlichgelbes Pulver aus. Abgesogen und mit kaltem Wasser nachgewaschen, wurde der Körper, nach dem Trocknen im Exsiccator, analysiert. Die gefundenen Zahlen stimmten ungefähr, aber nicht genügend, auf die Formel einer sekundären Base. Da der Körper offenbar noch sehr unrein war, versuchten wir, ihn durch Überführung in ein Salz zu reinigen. Das Chlorhydrat war zu leicht in Wasser löslich. Auf Zusatz von Oxalsäure aber fiel ein amorpher hellgrüner, etwas gallertartiger Niederschlag aus, der mit Alkohol

¹⁾ B. 26, 1254 (1893)

gewaschen und bei 100° getrocknet wurde. Er war reines Nickeloxalat. Die rohe Base enthielt also Nickel in irgend einer komplexen Bindung. Aus dem Filtrate vom Nickeloxalat, welches durch Kochen mit Tierkohle vollkommen farblos wurde, konnte durch Zusatz von Wasser und Sodalösung die Base in Form mikroskopisch kleiner Nadelchen ausgefällt werden. Smp. 162°. Die Analyse zeigte, dass die sekundäre Base (Formel XV) jetzt rein war.

0,0946 gr Subst. gaben 0,2541 gr CO₂ und 0,0555 gr H₂O

0,2296 gr Subst. gaben 12,2 cm³ N₂ (11°, 748 mm)

C₁₄H₁₅O₂N Ber. C 73,32 H 6,59 N 6,15%
 Gef. „ 73,26 „ 6,57 „ 6,20%¹⁾

Versetzt man eine Lösung des Körpers in Eisessig mit einigen Tropfen Salzsäure und der berechneten Menge Natriumnitritlösung, so scheiden sich nach längerem Stehen, besonders unter Zusatz von Wasser, braune Flocken ab. Es gelang leider nicht, die Substanz durch Umkrystallisieren zu reinigen, da sie aber sehr deutlich die *Liebermann'sche* Nitrosoreaktion gab, so lag hier zweifellos das Nitrosamin vor.

Basel, Anstalt für Organische Chemie.

Über die Reduktion einiger aliphatischer Cyanverbindungen. Reduktion von Cyan-acetyl-harnstoff

von H. Rupe, A. Metzger und H. Vogler.

(2. X. 25.)

Im allgemeinen werden aliphatische Nitrile durch Wasserstoff bei Gegenwart von Nickel in der Weise hydriert, dass fast ausschliesslich die sekundären Amine entstehen. Eine interessante Ausnahme von dieser Regel macht Cyan-acetyl-harnstoff (I). Hier bleibt die Reduktion stehen, wenn zwei Atome Wasserstoff angelagert worden sind, d. h. wenn das Aldim (II) entstanden ist. Dieses wird dann hydrolytisch gespalten, es entsteht der Aldehyd (III), der sogleich unter Wasserabspaltung sich kondensiert zum Uracil (IV). Man käme auf Grund dieser neuen, sehr bequemen Darstellungsweise zu einer neuen Formel des Uracils, die etwas verschieden ist von der früher aufgestellten. Will man diese letztere beibehalten, so können wir annehmen, dass der bei der Reduktion zunächst entstandene Aldehyd in die Oxymethylenverbindung (V) übergegangen ist, worauf dann unter Wasserabspaltung ein Uracil von der bisher angenommenen Formel (VI) entsteht. Diese Auffassung hat durchaus nichts unwahrscheinliches²⁾, indessen lässt sich natürlich auf Grund unserer Methode kein Entscheid darüber treffen, welche Auffassung die richtige ist.

¹⁾ Der Körper ist sehr schwer verbrennbar. Die Analyse musste mit Bleichromat durchgeführt werden.

²⁾ Vergl. *Rupe* und *Gisiger*, *Helv.* **8**, 338 (1925).

Reduktion von Cyan-acetyl-harnstoff (M.).

Cyan-acetyl-harnstoff (I) ist nach *Traube*¹⁾ in guter Ausbeute zu erhalten. Er ist in den meisten in Betracht kommenden Lösungsmitteln sehr schwer löslich, leicht löslich ist er nur in heissem Wasser. Wir benützten deshalb bei der Reduktion eine Schüttelflasche, durch deren Gummistopfen eine gläserne Heizschlange eingeführt werden konnte, durch welche während des Schüttelns Wasserdampf eingeleitet wurde, so dass die Temperatur der Lösung dauernd 60—70° betrug. Zur Hydrierung gelangte eine Lösung von 20 gr Cyan-acetyl-harnstoff in 1200 cm³ Wasser unter Zusatz von 40 gr Nickelkatalysator. Um die Reduktion zu beschleunigen, wurde der Druck des Wasserstoffes auf 1,2 Atm. erhöht. Die Wasserstoffaufnahme verlief anfangs rasch, um dann bald abzunehmen.

| Zeit | 20' | 40' | 60' | 80' | 100' | 120' | 140' | 160' | 180' | 200' |
|--|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| Aufgen. cm ³ H ₂ in der Zeiteinheit | 2050 | 710 | 210 | 200 | 200 | 200 | 180 | 170 | 120 | 60 |
| Total aufgen. . . | 2050 | 2760 | 2970 | 3170 | 3370 | 3570 | 3750 | 3920 | 4040 | 4100 |

In 3 Stdn. 20 Min. waren 4,1 Liter H₂ aufgenommen. Für ein Mol. H₂ berechnen sich 3,8 Liter. Das Reduktionsprodukt roch stark nach Ammoniak. Es wurde vom Katalysator abfiltriert und mit heissem Wasser nachgewaschen, die hellbraune Lösung wurde mit Tierkohle gekocht, bis sie farblos war. Beim Einengen konnten warzenartig gruppierte Aggregate erhalten werden, welche nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus heissem Wasser feine Nadelchen bildeten. Beim Erhitzen zersetzten sie sich unter Gasentwicklung bei 320—330°.

0,1028 gr Subst. gaben 0,1611 gr CO₂ und 0,0328 gr H₂O

0,2208 gr Subst. gaben 48,7 cm³ N₂ (14°, 738 mm)

0,1176 gr Subst. gaben 26,2 cm³ N₂ (15°, 736 mm)

C₄H₄O₂N₂ Ber. C 42,85 H 3,56 N 25,00%

Gef. „ 42,75 „ 3,56 „ 25,06; 25,12%

Der Körper ist in Alkali leicht löslich, wird aber beim Kochen damit nicht zersetzt. Fügt man zu einer Lösung in Ammoniak Silbernitrat, so fällt ein amorphes Silbersalz aus. Alle diese Eigenschaften stimmen genau überein mit dem Verhalten des von *Emil Fischer* und *H. L. Wheeler*²⁾ dargestellten Uracils (IV oder VI).

Reduktion des Aceto-benzyl-cyanids (M.).

30 gr Nitril (VII)³⁾, 500 cm³ Alkohol, 50 cm³ Wasser und 60 gr Katalysator. Die Wasserstoffaufnahme verlief anfangs sehr rasch, ging dann langsam ziemlich gleichmässig weiter, bis die Hydrierung nach 9 Stunden

¹⁾ B. **33**, 3043 (1900).

³⁾ *Beckh*, B. **31**, 3160 (1898).

²⁾ B. **34**, 3761 (1901).

und nach Verbrauch von 4470 cm³ Wasserstoff abgebrochen wurde. Für 1 Mol H₂ sind berechnet 4,5 Liter. Die stark nach Ammoniak riechende Flüssigkeit wurde vom Katalysator abfiltriert, in welchem kleine Kristallfitterchen beobachtet werden konnten. Das Filtrat wurde mit Salzsäure angesäuert und mit Wasserdampf behandelt. Es destillierte ein grüngelb gefärbtes Öl von stark aromatischem Geruche in reichlicher Menge über. Mit Äther extrahiert und über Magnesiumsulfat getrocknet, wurden nach dem Abdestillieren des Äthers 14 gr dieser Flüssigkeit erhalten, welche unter 11 mm Druck von 98—102° fast vollständig überdestillierte. Die Substanz, das Benzyl-methyl-ke-ton (XI), wurde über die Bisulfitverbindung gereinigt. Das Keton destillierte dann unter 10 mm Druck von 98—100° über.

0,1189 gr Subst. gaben 0,3503 gr CO₂ und 0,0772 gr H₂O

0,1147 gr Subst. gaben 0,3382 gr CO₂ und 0,0762 gr H₂O

C₉H₁₀O Ber. C 80,59 H 7,47%

Gef. „ 80,46; 80,48 „ 7,39; 7,42%

Das Semicarbazon, auf die gewöhnliche Weise dargestellt, bildete nach zweimaligem Umkrystallisieren aus heissem Alkohol, weisse, trapezförmige Prismen vom Smp. 188—189°¹⁾.

0,0993 gr Subst. gaben 19,2 cm³ N₂ (16°, 743 mm)

C₁₀H₁₃ON₃ Ber. N 21,99%

Gef. „ 21,92%

Das Phenylhydrazon krystallisiert aus einer alkoholischen Lösung des Benzyl-methyl-ke-ton nach Zusatz von Phenylhydrazin als gelber Körper aus. Durch öfteres Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol erhält man es in farblosen perlmutterglänzenden Blättchen vom Smp. 85°²⁾.

Wir haben dann noch das Benzyl-methyl-ke-ton nach *Beckh* aus α -Phenyl-acëtessigester dargestellt und konnten die volle Identität mit dem bei der Reduktion des Aceto-benzyl-cyanides erhaltenen Keton feststellen. Der Nickelkatalysator wurde mit einer Mischung von Essigester und Alkohol ausgekocht. Beim Verdunsten der Lösung krystallisierte ein farbloser Körper aus, der nach nochmaligem Umkrystallisieren aus Essigester-Alkohol farblose, zu Drusen vereinigte, blättrige Krystalle bildete, vom Smp. 96°.

5,182 mgr Subst. gaben 14,170 mgr CO₂ und 3,218 mgr H₂O

0,1268 gr Subst. gaben 9,7 cm³ N₂ (11°, 738 mm)

C₁₀H₁₁ON Ber. C 74,50 H 6,87 N 8,69%

Gef. „ 74,60 „ 6,94 „ 8,81%

Wie die Analyse zeigt, war der Körper das Aldim (VIII) des α -Aceto-phenyl-acetaldehyds.

Reduktion des Propio-nitrils (V).

20 gr Nitril, 150 cm³ Alkohol, 150 cm³ Essigester, 150 cm³ Wasser, 40 gr Katalysator. In den ersten 100 Minuten wurden 4,46 Liter Wasserstoff aufgenommen, in den folgenden 10 Minuten dagegen noch 50 cm³,

¹⁾ *Wolff*, A. **325**, 146 (1902)

²⁾ *Miller und Rohde*, B. **23**, 1073 (1890).

und als der Katalysator durch Einleiten von Luft aktiviert worden war, konnten in 70 Minuten noch 80 cm³ Wasserstoff absorbiert werden, dann aber hörte jegliche Hydrierung auf. Aufgenommen im ganzen 4,59 Liter = 26% der Theorie. Bei der Aufarbeitung des Reduktionsproduktes erhielt man 14,2 gr reines, bei 96° übergehendes Propio-nitril zurück. Nennenswerte Mengen einer Base konnten nicht nachgewiesen werden.

Reduktion von n-Butyl-cyanid (V).

Iso-butyl-cyanid ist schon früher von *Hodel*¹⁾ reduziert worden. Die Hydrierung des n. Butyl-cyanides (XII) verlief ganz genau so. 20 gr Cyanid, gelöst in 200 cm³ Alkohol, 200 cm³ Essigester und 100 cm³ Wasser, nahmen, in Gegenwart von 40 gr Nickelkatalysator, in 22 Std. 11,6 Liter Wasserstoff auf, berechnet für 2 H₂ 11,5 Liter. Beim Öffnen der Flasche starker Geruch nach Ammoniak. Beim Einleiten von Wasserdampf gingen nur Alkohol und Essigester über, dagegen keine Base. Der Kolbeninhalt wurde vom Katalysator abfiltriert, mit Salzsäure kongosauer gemacht und ausgeäthert; der Äther extrahierte aber keine Substanz. Die salzsaure Lösung engte man ein, machte mit Soda alkalisch und schüttelte wieder mit Äther aus. Erhalten wurden 17 gr eines farblosen, stark heringartig riechenden Öles vom Sdp. 95—97° unter 12 mm Druck. Das Chlorhydrat fiel auf Zusatz von verdünnter Salzsäure weiss, wachsartig aus. Es konnte aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert werden. Beim Erhitzen Zersetzung unter Braunfärbung bei 275°.

21,080 mgr Subst. gaben 47,405 mgr CO₂ und 23,535 mgr H₂O

0,1975 gr Subst. gaben 0,4480 gr CO₂ und 0,2212 gr H₂O

0,1876 gr Subst. gaben 12,1 cm³ N₂ (15°, 745 mm)

C₁₀H₂₃N·HCl Ber. C 62,01 H 12,40 N 7,23%

Gef. „ 61,33; 61,86 „ 12,49; 12,53 „ 7,49%

Das sekundäre n. Di-amyl-amin (XIII) lieferte ein farbloses öliges Nitrosamin, welches deutlich die *Liebermann'sche* Reaktion gab. Das oxalsaure Salz fiel als weisses, amorphes Pulver aus, Smp. 210—211°.

0,1972 gr Subst. gaben 0,4203 gr CO₂ und 0,1802 gr H₂O

C₁₀H₂₃N·C₂H₂O₄ Ber. C 58,30 H 10,12%

Gef. „ 58,13 „ 10,22%

Basel, Anstalt für Organische Chemie.

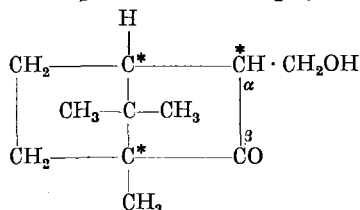
¹⁾ Helv. 7, 1023 (1923).

Ester des Camphylcarbinols

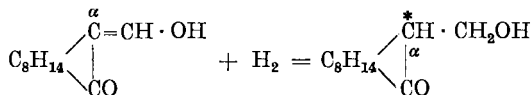
von Hans Rupe und Margrit Schaerer.

(2. X. 25.)

Da die Untersuchung der optisch aktiven Ketone schon zahlreiche interessante Resultate gezeitigt hat, so war es sehr wünschenswert, auch einen Ketoalkohol und seine Abkömmlinge zu diesen Arbeiten heranzuziehen. Dazu wählten wir den jetzt leicht zugänglichen, einfachsten primären Alkohol des Camphers, das Camphylcarbinol.



In ihm befindet sich die Ketogruppe in der β -Stellung zur Alkoholgruppe, ausserdem ist sie zwei asymmetrischen Kohlenstoffatomen benachbart. Das eine dieser Kohlenstoffatome, das α -Kohlenstoffatom, wird erst bei der Reduktion des Oxymethylencamphers asymmetrisch,



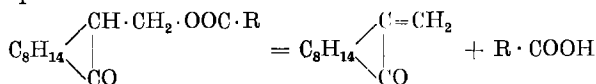
und es wäre infolgedessen bei der Bildung des Camphylcarbinols das Auftreten zweier optischer Isomeren zu erwarten. Nun ist aber schon weit über 1 kg des Alkohols dargestellt worden, und es konnten nie zwei verschiedene Körper isoliert werden.

Es bedeutete für uns eine gewisse Überraschung, dass der Isobuttersäure-ester des Camphylcarbinols in zwei Formen auftritt. Die Verbindung krystallisierte teilweise, und die feste Phase konnte in reiner Form abgetrennt werden. Sie zeigte in 10-proz. Benzollösung $[\alpha]_D^{20} = 23,48^\circ$. Da die abgesonderte, flüssige Phase 13° höher dreht, so muss mit Sicherheit angenommen werden, dass noch eine zweite, niedriger schmelzende Form von bedeutend höherer Drehung vorhanden ist, die allerdings nicht ganz rein dargestellt werden konnte. Daraus könnte der Schluss gezogen werden, dass diese beiden Isobuttersäure-ester sich von den zwei Formen des Camphylcarbinols ableiten würden. Ob auch zwei Propionsäure-ester existieren, lässt sich auf Grund unserer Messungen nicht sicher feststellen.

Es ist also nicht ausgeschlossen, dass in dem scheinbar ganz einheitlichen, flüssigen Camphylcarbinol zwei optische Isomere vorhanden

sind. Merkwürdig ist bloss, dass nur selten zwei Ester entstehen, dass z. B. der feste Benzoyl ester ganz einheitlich ist.

Was die Ester des Camphylcarbinols im allgemeinen anbetrifft, so sind sie sehr empfindliche Substanzen, die sich unter vermindertem Druck nicht unzersetzt destillieren lassen. Sie spalten sich teilweise in Methylen campher und freie Säure:



Eine ganz minimale Zersetzung scheint auch bei der Hochvakuumdestillation stattzufinden, denn in allen den Fällen, wo es sich um die Ester fester Säuren handelte, konnten in der Vorlage einzelne sehr kleine Krystalle beobachtet werden. In den Analysen kam dies allerdings nur beim Sorbinsäure-ester zum Ausdruck. Diese gleiche Empfindlichkeit zeigte sich schon bei Estern des Menthols, die sich zum Teil auch nur im Hochvakuum destillieren liessen¹⁾.

In optischer Beziehung zeigen die Ester des Camphylcarbinols ein weitgehend normales Verhalten. Die einzelnen Drehungen weichen nur sehr wenig voneinander ab, und keiner der von uns dargestellten Ester zeigt eine stärkere Anomalie der Rotationsdispersion. Das ergibt sich auch beim Betrachten der Konstanten, welche alle sehr miteinander übereinstimmen, wenigstens für die in Substanz (ohne Lösungsmittel) polarisierten Körper.

Tabelle I.

| In Substanz 0,5 dm-Rohr | $[\alpha]_D^{20}$ | $[M]_D$ | $\frac{[\alpha]_F}{[\alpha]_C}$ | λ_α | λ_0^2 | P. R. D. |
|--|-------------------|---------|---------------------------------|------------------|---------------|----------|
| Camphylcarbinol ²⁾ über die CaCl ₂ -Verbindung gereinigt | 62,22° | 113,37° | 2,45 | 578,2 | 0,10232 | 185,00 |
| Essigsäure-ester ²⁾ . . . | 53,78° | 120,57° | 2,38 | 587,6 | 0,09570 | 181,80 |
| Propionsäure-ester, I | 55,37° | 131,87° | 2,39 | 586,2 | 0,09632 | 181,95 |
| verflüssigt II | 54,75° | 130,39° | 2,39 | 587,2 | 0,09586 | 181,81 |
| Isobuttersäure-ester, Ge- misch | 56,16° | 141,63° | 2,33 | 594,7 | 0,09040 | 178,80 |
| Buttersäure-ester . . . | 53,45° | 134,80° | 2,32 | 596,2 | 0,08915 | 178,01 |
| Valeriansäure-ester . . | 49,18° | 130,93° | 2,32 | 596,2 | 0,08923 | 178,08 |
| Hexahydro-benzoessäure- ester | 49,49° | 144,62° | 2,31 | 598,2 | 0,08771 | 177,18 |
| Phenyllessigsäure-ester . | 40,94° | 122,90° | 2,37 | 589,5 | 0,09469 | 181,40 |
| Hydrozimsäure-ester . | 38,56° | 121,17° | 2,34 | 593,2 | 0,09169 | 179,62 |
| Zimsäure-ester | 40,06° | 143,79° | 2,40 | 585,6 | 0,09705 | 182,43 |
| Crotonsäure-ester . . . | 56,52° | 141,41° | 2,34 | 593,7 | 0,09088 | 178,97 |
| Sorbinsäure-ester . . . | 54,55° | 150,67° | 2,37 | 589,6 | 0,09388 | 180,64 |

¹⁾ Rupe, A. 369, 318 (1909).

²⁾ Nach A. Akermann, Diss. Basel 1919.

Es betragen die Mittel für (I)

| | $\frac{[\alpha]_F}{[\alpha]_C}$ | λ_α | λ_0^2 | P. R. D. |
|----|---------------------------------|------------------|---------------|----------|
| I | 2,36 | 591,5 | 0,09271 | 180,06 |
| II | 2,31 | 598,0 | 0,08,99 | 179,3 |

Das Camphylcarbinol ist dabei nicht aufgenommen worden, da es eine etwas besondere Stellung einnimmt. Die grösste Differenz des P. R. D. ist ± 3 , wenn man das Carbinol aus der Reihe weglässt. Reihe II zeigt die Konstanten für Methylencampherderivate, sie sind sozusagen identisch mit obigen.

Etwas grösser ist die Differenz zwischen den Konstanten der Körper in 10-proz. Benzollösung. Wie immer, wenn Ketone zur Untersuchung vorlagen, macht sich auch hier der grosse Einfluss des Lösungsmittels bemerkbar.

Tabelle II.

| In 10-proz. Benzollösung 1 dm-Rohr | $[\alpha]_D^{20}$ | $[\alpha]_D^{20}$ (Subst.) - $[\alpha]_D^{20}$ (Lösg.) | $[M]_D$ | $\frac{[\alpha]_F}{[\alpha]_C}$ | λ_α | λ_0^2 | P. R. D. |
|---|-------------------|---|---------|---------------------------------|------------------|---------------|----------|
| Ameisensäure-ester ¹⁾ . . | 18,13° | | 38,27° | 3,22 | 517,6 | 0,14741 | 198,70 |
| Essigsäure-ester ¹⁾ . . . | 25,85° | 27,93° | 57,96° | 2,74 | 576,6 | 0,11417 | 194,80 |
| Propionsäure-ester . . I | 16,15° | 39,22° | 38,47° | 3,15 | 527,7 | 0,14761 | 202,75 |
| II | 17,22° | 37,53° | 41,00° | 3,10 | 534,1 | 0,14378 | 202,51 |
| Isobuttersäure-ester fest | 23,48° | 32,68° | 59,21° | 2,73 | 555,6 | 0,12309 | 194,93 |
| flüssig | 36,85° | 19,31° | 92,92° | 2,45 | 580,2 | 0,10184 | 185,15 |
| Buttersäure-ester . . . | 33,35° | 20,10° | 84,12° | 2,47 | 578,2 | 0,10411 | 186,58 |
| Valeriansäure-ester . . | 29,57° | 19,61° | 78,73° | 2,44 | 583,0 | 0,10339 | 187,48 |
| Hexahydro-benzoesäure- ester | 32,16° | 17,33° | 93,98° | 2,42 | 584,2 | 0,09968 | 184,45 |
| Benzoessäure-ester ¹⁾ . . . | 29,14° | | 83,40° | 2,72 | 548,0 | 0,12342 | 192,50 |
| Phenyllessigsäure-ester . | 26,59° | 14,35° | 79,81° | 2,56 | 568,3 | 0,11111 | 189,42 |
| Hydrozimsäure-ester . . | 27,43° | 11,13° | 86,18° | 2,49 | 575,7 | 0,10455 | 186,15 |
| Zimsäure-ester | 21,82° | 24,24° | 68,11° | 2,53 | 572,2 | 0,10897 | 188,90 |
| Crotonsäure-ester . . . | 34,30° | 22,22° | 85,80° | 2,51 | 574,2 | 0,10702 | 187,84 |
| Sorbinsäure-ester . . . | 33,86° | 20,69° | 93,52° | 2,54 | 569,8 | 0,10997 | 188,97 |

Man sieht aus Tabelle II, dass der Drehungsunterschied für $[\alpha]_D^{20}$ zwischen der rein flüssigen Substanz und ihrer 10-proz. Benzollösung mit steigendem Molekulargewicht abnimmt.

Interessant scheint uns hier noch folgendes zu sein: trägt man nach *Lowry* und *Dixon* reziproke spezifische Drehungen über die Qua-

¹⁾ Nach *A. Akermann*, Diss. Basel 1919.

drate der Wellenlängen auf, so erhält man gerade Linien, wenn die Körper normale Rotationsdispersion besitzen, Kurven oder Zickzacklinien, wenn letzteres nicht der Fall ist. Isobuttersäure- und Propionsäure-ester geben nun bei dieser graphischen Behandlung keine geraden Linien (Fig. 1).

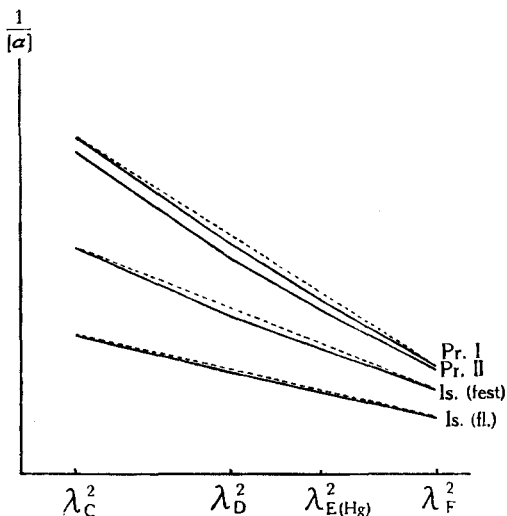


Fig. 1. Pr. = Propionsäure-ester } in 10-proz. Benzollösung.
Is. = Isobuttersäure-ester }

Die Abweichungen sind nicht besonders stark und man hätte unter anderen Umständen dieser Tatsache keine besondere Aufmerksamkeit zu schenken, da diese graphische Methode nur ein Hilfsmittel von annähernder Genauigkeit ist, wenn wir nicht gerade hier, wenigstens sicher beim Isobuttersäure-ester, zwei Formen aufgefunden hätten. Da, wie schon bemerkt, Camphylcarbinol mehrere asymmetrische Kohlenstoffatome besitzt, so ist die Möglichkeit gegeben, dass zwei Kurven der Rotationsdispersion vorhanden sind, welche nicht ganz im gleichen Sinne verlaufen, so dass auf solche Weise eine leichte Anomalie zustande kommt.

Normalerweise drehen die Ester der ungesättigten Säuren Croton- und Zimtsäure stärker als die Ester der gesättigten Buttersäure und Hydrozimtsäure. Dagegen dreht der Benzoesäure-ester etwas schwächer als der Hexahydro-benzoesäure-ester, während die Menthylester der beiden Säuren gerade das umgekehrte Verhalten zeigen¹⁾. In dem vorliegenden Falle macht sich sicher schon wieder der so oft beobachtete, die Drehung herabsetzende Einfluss bemerkbar, den die Häufung der ungesättigten Reste ausübt, hier die Kombination der CO- mit der

¹⁾ A. 327, 188 (1903).

$C_6H_5 \cdot CO$ -Gruppe¹). Ersetzt man in der Phenyllessigsäure und Hydrozimtsäure die Gruppe C_6H_5 durch CH_3 , so sieht man, dass Propionsäure-ester und Buttersäure-ester viel stärker drehen:

| | Unterschied der Drehungen. |
|---|----------------------------|
| $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot COOR$ | 40,94° |
| $CH_3 \cdot CH_2 \cdot COOR$ | 55,37° |
| | } 14,43° |
| $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOR$ | 38,56° |
| $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOR$ | 53,45° |
| | } 14,89° |

Ferner nimmt auch hier wie bei den Menthylestern mit der Entfernung des Phenylrestes vom asymmetrischen Komplex die Drehung in auffallender Weise ab. Die sonst so stark wirkende Phenylgruppe verliert, wenn sie sich vom asymmetrischen Komplex entfernt, sehr rasch ihre Wirksamkeit. In grösster Nähe ist, im Benzoessäure-ester, der Phenylrest etwas wirksamer als der Methylrest: Benzoessäure-ester $[\alpha]_D = 29,14^\circ$; Essigsäure-ester $[\alpha]_D = 25,85^\circ$. Diese merkwürdige Tatsache ist früher schon ausführlich besprochen worden²).

Experimentelles.

Zur Darstellung der nachfolgend beschriebenen Ester gingen wir fast ausnahmslos von einer Lösung des Camphylcarbinols in Pyridin und von den Säurechloriden aus. Diese wurden in der Mehrzahl mit Thionylchlorid dargestellt, seltener mit Phosphortrichlorid. Bei der Propionsäure musste ausnahmsweise das Bromid dargestellt werden, da die Sdp. von Propionylchlorid, Phosphortrichlorid und Thionylchlorid sehr nahe beieinander liegen und sich eine sichere Trennung der verschiedenen Bestandteile deshalb nicht ausführen liess. Ganz besondere Sorgfalt erforderte die Darstellung der Chloride der ungesättigten Säuren, denn in allen den Fällen, wo freie Salzsäure auftritt, besteht die Möglichkeit, dass sich der Chlorwasserstoff an die Doppelbindungen anlagert. Nach einer Reihe von Versuchen stellte sich heraus, dass für das Crotonyl- und das Sorbinsäure-chlorid die Einwirkung von Phosphortrichlorid auf das mit absol. Äther angefeuchtete Natriumsalz die zweckmässigste Darstellungsmethode ist.

Für die Veresterung benützten wir im allgemeinen die folgende Arbeitsmethode: Man löst ein Mol. Camphylcarbinol in $1\frac{1}{4}$ Mol. Pyridin³) und gibt unter beständigem Umschütteln und zeitweisem Kühlen am Wasserhahn allmählich aus einem Tropftrichter ein Mol. Säurechlorid hinzu. In den Fällen, wo voraussichtlich die Sdp. des Esters und des Camphylcarbinols nahe beieinander liegen und infolgedessen eine Trennung durch Fraktionieren schwierig ist, wird ein kleiner Überschuss von Säurechlorid angewandt, um womöglich alles Carbinol zu verestern. Das Reaktionsgemisch lässt man über Nacht mit einem Calciumchloridrohr verschlossen stehen und erhitzt es tags darauf während 1—3 Stunden auf einem siedenden Wasserbade. Nach dem Er-

¹) A. 369, 356 (1909); A. 402, 149 (1913); A. 409, 331 (1915).

²) A. 369, 365 (1909); A. 395, 128 (1913); A. 409, 345 (1915).

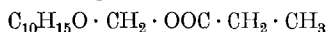
³) Pyridin I von Kahlbaum.

kalten wird es mit verdünnter Salzsäure versetzt und mehrmals ausgeäthert. Zur vollständigen Entfernung des Pyridins und der Säure schüttelt man die Ätherlösung wiederholt mit verdünnter Salzsäure und verdünnter Natronlauge tüchtig durch. Da das Camphylcarbinol in der Wärme gegen Alkali sehr empfindlich ist, behandelt man die Ätherlösung zur Entfernung der letzten Reste des Alkalis zum Schlusse noch mit konzentrierter Kaliumbisulfatlösung. Man trocknet sie über Magnesiumsulfat, destilliert den Äther ab und erhitzt zu seiner vollständigen Entfernung das Rohprodukt während mehrerer Stunden unter vermindertem Druck auf 40—50°. Hierauf wird der Ester wiederholt im Hochvakuum fraktioniert.

Die Ausbeuten an Rohprodukt waren meistens sehr gut, in einzelnen Fällen fast theoretisch, nur beim Crotonsäure-ester waren sie aus unbekanntem Gründen unbefriedigend.

Für die Destillation im Hochvakuum wurden verschiedene Quecksilber-luftpumpen benützt, zuletzt eine grosse Quecksilber-luftpumpe aus Stahl von der Firma *Pfeiffer* in Wetzlar. Die Angaben der Sdp. beziehen sich fast alle auf diese Stahlpumpe, die eine Kombination einer Fallpumpe mit einer Stufenstrahlpumpe darstellt und im Vorvakuum eine zweikapselige Ölpumpe erfordert. Bei ihrer Verwendung konnten die Ester bei Temperaturen destilliert werden, die bis 90° unter der Siedetemperatur bei vermindertem Drucke, bei 11 mm, also mehr als 200° unter dem Sdp. bei Atmosphärendruck lagen.

Propionsäure-ester.



Rein weisse, krystallisierte Substanz, in Alkohol, Äther und Benzol leicht löslich. Sdp. im Hochvakuum 63°, Smp. unscharf, 28—36°.

0,1716 gr Subst. gaben 0,4446 gr CO₂ und 0,1422 gr H₂O

C₁₄H₂₂O₃ Ber. C 70,54 H 9,31%
 Gef. „ 70,66 „ 9,27%

Polarisation.

| I | | C | D | Hg | F |
|-------------------------------|---------------------------|--------|--------|--------|--------|
| a) in Substanz (verflüssigt). | | | | | |
| Rohr = 0,5 dm | α_{λ}^{20} | 21,65° | 28,87° | 35,82° | 51,76° |
| $d_4^{20} = 1,0430$ | $[\alpha]_{\lambda}^{20}$ | 41,52 | 55,37 | 68,69 | 99,26 |
| b) in Benzol. | | | | | |
| Rohr = 1 dm | α_{λ}^{20} | 0,99° | 1,44° | 1,93° | 3,11° |
| p = 10% | $[\alpha]_{\lambda}^{20}$ | 11,07 | 16,15 | 21,64 | 34,90 |
| $d_4^{20} = 0,8923$ | | | | | |

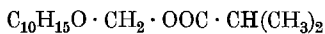
Bei einer zweiten Darstellung des Propionsäure-esters wurde eine Substanz erhalten, deren optische Untersuchung etwas andere Resultate zeigte. Sie wurde im Gegensatz zum zuerst dargestellten als Propionsäure-ester II bezeichnet. Es lässt sich nicht sagen, welcher der beiden Ester der reinere ist.

Polarisation.

| II | | C | D | Hg | F |
|-------------------------------|---------------------------|--------|--------|--------|--------|
| a) in Substanz (verflüssigt). | | | | | |
| Rohr = 0,5 dm | α_{λ}^{20} | 21,42° | 28,52° | 35,40° | 51,08° |
| $d_4^{20} = 1,0420$ | $[\alpha]_{\lambda}^{20}$ | 41,12 | 54,75 | 67,94 | 98,05 |
| b) in Benzol. | | | | | |
| Rohr = 1 dm | α_{λ}^{20} | 1,03° | 1,54° | 2,02° | 3,19° |
| p = 10% | | | | | |
| $d_4^{20} = 0,8923$ | $[\alpha]_{\lambda}^{20}$ | 11,54 | 17,22 | 22,66 | 35,79 |

In Analogie zu den beiden Formen des Isobuttersäure-esters wäre die Möglichkeit vorhanden, dass auch bei der Bildung des Propionsäure-esters zwei verschiedene Körper entstanden sind. Sowohl Propionsäure-ester I als auch II wurden beide zuerst als weiche Masse erhalten, die erst nach Abpressen auf Ton ihre Krystallnatur deutlich zu erkennen gab. Einen flüssigen Propionsäure-ester zu isolieren gelang zwar nicht, aber es wäre denkbar, dass die Differenzen der optischen Messungen davon herrühren würden, dass dem einen oder andern noch etwas mehr einer flüssigen Form anhaftet.

Isobuttersäure-ester.



Der Isobuttersäure-ester des Camphylcarbinols wurde zunächst als farblose, leichtbewegliche Flüssigkeit erhalten, die sich in Alkohol, Äther und Benzol leicht löste. Sdp. im Hochvakuum 61°.

0,1672 gr Subst. gaben 0,4374 gr CO₂ und 0,1442 gr H₂O

$C_{15}H_{24}O_3$ Ber. C 71,37 H 9,59%
 Gef. „ 71,35 „ 9,65%

Polarisation.

| In Substanz | | C | D | Hg | F |
|---------------------|---------------------------|--------|--------|--------|--------|
| Rohr = 0,5 dm | α_{λ}^{20} | 21,68° | 28,69° | 35,44° | 50,54° |
| $d_4^{20} = 1,0217$ | $[\alpha]_{\lambda}^{20}$ | 42,43 | 56,16 | 69,38 | 98,94 |

Bei mehrwöchentlichem Stehen erstarrte der Isobuttersäure-ester teilweise zu einer schönen, farblosen, krystallisierten Substanz, die durch Abnutschen vom flüssigen Teil getrennt wurde. Nach dem Abpressen auf Ton wurde die feste Substanz nochmals im Hochvakuum destilliert. Smp. 31,5—33°.

Polarisation.

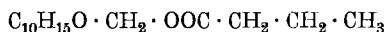
| In Benzol | | C | D | Hg | F |
|------------------------|---------------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|
| Rohr = 1 dm p = 10% | α_{λ}^{20} | 1,47 ⁰ | 2,09 ⁰ | 2,66 ⁰ | 4,01 ⁰ |
| $d_4^{20} = 0,8907$ | $[\alpha]_{\lambda}^{20}$ | 16,49 | 23,48 | 29,90 | 45,00 |

Auch der flüssige Teil wurde in frisch destilliertem Zustande in 10-proz. Benzollösung polarisiert.

Polarisation.

| In Benzol | | C | D | Hg | F |
|------------------------|---------------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|
| Rohr = 1 dm p = 10% | α_{λ}^{20} | 2,40 ⁰ | 3,28 ⁰ | 4,09 ⁰ | 5,88 ⁰ |
| $d_4^{20} = 0,8907$ | $[\alpha]_{\lambda}^{20}$ | 26,92 | 36,85 | 45,87 | 66,04 |

Buttersäure-ester.



Farblose, leichtbewegliche Flüssigkeit. In Alkohol, Äther und Benzol leicht löslich. Sdp. im Hochvakuum 73⁰.

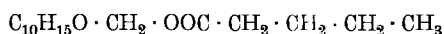
0,2366 gr Subst. gaben 0,6188 gr CO₂ und 0,2017 gr H₂O

$C_{15}H_{24}O_3$ Ber. C 71,37 H 9,59%
Gef. „ 71,33 „ 9,54%

Polarisation.

| | | C | D | Hg | F |
|------------------------|---------------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|
| a) in Substanz. | | | | | |
| Rohr = 0,5 dm | α_{λ}^{20} | 20,71 ⁰ | 27,40 ⁰ | 33,80 ⁰ | 48,06 ⁰ |
| $d_4^{20} = 1,0254$ | $[\alpha]_{\lambda}^{20}$ | 40,39 | 53,45 | 65,93 | 93,74 |
| b) in Benzol. | | | | | |
| Rohr = 1 dm p = 10% | α_{λ}^{20} | 2,19 ⁰ | 2,97 ⁰ | 3,72 ⁰ | 5,42 ⁰ |
| $d_4^{20} = 0,8911$ | $[\alpha]_{\lambda}^{20}$ | 24,62 | 33,35 | 41,78 | 60,77 |

Ester der n. Valeriansäure.



Wasserhelle, leichtbewegliche Flüssigkeit. In Alkohol, Äther und Benzol leicht löslich. Sdp. im Hochvakuum 82⁰.

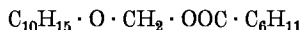
0,1620 gr Subst. gaben 0,4285 gr CO₂ und 0,1444 gr H₂O

$C_{16}H_{26}O_3$ Ber. C 72,12 H 9,85%
Gef. „ 72,14 „ 9,97%

Polarisation.

| | | C | D | Hg | F |
|---------------------|---------------------------|--------|--------|--------|--------|
| a) in Substanz. | | | | | |
| Rohr = 0,5 dm | α_{λ}^{20} | 18,85° | 24,94° | 30,76° | 43,76° |
| $d_4^{20} = 1,0140$ | $[\alpha]_{\lambda}^{20}$ | 37,18 | 49,18 | 60,68 | 86,31 |
| b) in Benzol. | | | | | |
| Rohr = 1 dm | α_{λ}^{20} | 1,95° | 2,63° | 3,32° | 4,77° |
| p = 10% | | | | | |
| $d_4^{20} = 0,8900$ | $[\alpha]_{\lambda}^{20}$ | 21,91 | 29,57 | 37,26 | 53,55 |

Hexahydro-benzoesäure-ester.



Wasserhelle, leichtbewegliche Flüssigkeit. In Alkohol, Äther und Benzol leicht löslich. Sdp. im Hochvakuum 95°.

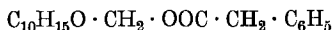
0,2093 gr Subst. gaben 0,5658 gr CO₂ und 0,1800 gr H₂O
 0,2396 gr Subst. gaben 0,6493 gr CO₂ und 0,2104 gr H₂O

$C_{18}H_{28}O_3$ Ber. C 73,92 H 9,66%
 Gef. „ 73,73; 73,91 „ 9,62; 9,83%

Polarisation.

| | | C | D | Hg | F |
|---------------------|---------------------------|--------|--------|--------|--------|
| a) in Substanz. | | | | | |
| Rohr = 0,5 dm | α_{λ}^{20} | 19,68° | 26,00° | 32,04° | 45,41° |
| $d_4^{20} = 1,0507$ | $[\alpha]_{\lambda}^{20}$ | 37,46 | 49,49 | 60,98 | 86,44 |
| b) in Benzol. | | | | | |
| Rohr = 1 dm | α_{λ}^{20} | 2,12° | 2,87° | 3,58° | 5,14° |
| p = 10% | | | | | |
| $d_4^{20} = 0,8931$ | $[\alpha]_{\lambda}^{20}$ | 23,76 | 32,16 | 40,10 | 57,52 |

Phenyllessigsäure-ester.



Farblose, leichtbewegliche Flüssigkeit. In Alkohol, Äther und Benzol leicht löslich. Sdp. im Hochvakuum 120°.

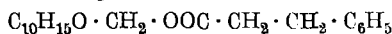
0,2177 gr Subst. gaben 0,6055 gr CO₂ und 0,1596 gr H₂O

$C_{19}H_{24}O_3$ Ber. C 75,95 H 8,06%
 Gef. „ 75,85 „ 8,20%

Polarisation.

| | | C | D | Hg | F |
|---------------------|---------------------------|--------|--------|--------|--------|
| a) in Substanz. | | | | | |
| Rohr = 0,5 dm | α_{λ}^{20} | 16,77° | 22,32° | 27,69° | 39,75° |
| $d_4^{20} = 1,0902$ | $[\alpha]_{\lambda}^{20}$ | 30,76 | 40,94 | 50,80 | 72,93 |
| b) in Benzol. | | | | | |
| Rohr = 1 dm | α_{λ}^{20} | 1,73° | 2,38° | 3,00 | 4,44° |
| $p = 10\%$ | | | | | |
| $d_4^{20} = 0,8960$ | $[\alpha]_{\lambda}^{20}$ | 19,35 | 26,59 | 33,45 | 49,51 |

Hydrozimsäure-ester.



Wasserhelle, leichtbewegliche Flüssigkeit. In Alkohol, Äther und Benzol leicht löslich. Sdp. im Hochvakuum 141°.

0,2756 gr Subst. gaben 0,7712 gr CO₂ und 0,2018 gr H₂O

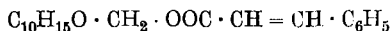
C₂₀H₂₆O₃ Ber. C 76,38 H 8,34%

Gef. „ 76,32 „ 8,19%

Polarisation.

| | | C | D | Hg | F |
|---------------------|---------------------------|--------|--------|--------|--------|
| a) in Substanz. | | | | | |
| Rohr = 0,5 dm | α_{λ}^{20} | 15,66° | 20,81° | 25,73° | 36,71° |
| $d_4^{20} = 1,0791$ | $[\alpha]_{\lambda}^{20}$ | 29,03 | 38,56 | 47,70 | 68,04 |
| b) in Benzol. | | | | | |
| Rohr = 1 dm | α_{λ}^{20} | 1,80° | 2,46° | 3,06° | 4,47° |
| $p = 10\%$ | | | | | |
| $d_4^{20} = 0,8954$ | $[\alpha]_{\lambda}^{20}$ | 20,07 | 27,43 | 34,21 | 49,88 |

Zimsäure-ester.



Farbloses, sehr dickflüssiges Öl. In Äther und Benzol leicht löslich, in Alkohol ziemlich schwer löslich. Sdp. im Hochvakuum 145°.

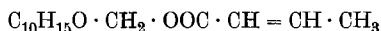
0,2176 gr Subst. gaben 0,6128 gr CO₂ und 0,1511 gr H₂O

C₂₀H₂₄O₃ Ber. C 76,88 H 7,75%

Gef. „ 76,81 „ 7,77%

Polarisation.

| | | C | D | Hg | F |
|---------------------|---------------------------|--------|--------|--------|--------|
| a) in Substanz. | | | | | |
| Rohr = 0,5 dm | α_{λ}^{20} | 18,97° | 25,34° | 31,47° | 45,49° |
| $d_4^{20} = 1,1004$ | $[\alpha]_{\lambda}^{20}$ | 34,49 | 46,06 | 57,20 | 82,67 |
| b) in Benzol. | | | | | |
| Rohr = 1 dm | α_{λ}^{20} | 1,44° | 1,97° | 2,48° | 3,64° |
| $p = 10\%$ | | | | | |
| $d_4^{20} = 0,9030$ | $[\alpha]_{\lambda}^{20}$ | 15,95 | 21,82 | 27,45 | 40,28 |

Crotonsäure-ester.

Da es uns auf keine Weise gelang, das in der käuflichen Crotonsäure befindliche Halogen zu entfernen, und keine andere Darstellungsmethode uns halogenfreie Säure lieferte, so oxydierten wir direkt Crotonaldehyd mit Sauerstoff¹⁾. Zu diesem Zweck beschickten wir einen Trockenturm von 25 cm Höhe mit *Raschig*-ringen aus Glas, und liessen aus einem Tropftrichter sehr langsam Crotonaldehyd darüber hinabrieseln, während wir ihm nach dem Gegenstromprinzip Sauerstoff entgegenleiteten.

Der sich unten ansammelnde Aldehyd wird stets oben wieder in den Tropftrichter gegossen. Nach ca. 8-stündigem Durchleiten von Sauerstoff scheiden sich bereits die ersten Crotonsäurekrystalle aus. Man lässt die Apparatur ca. 25—30 Stunden in Betrieb und stellt sie während der Nacht unter Sauerstoffdruck. Der Aldehyd erstarrt dann zu einem Krystallkuchen, den man mit Äther aus dem Trockenturm hinauflösen kann. Auf diese Weise erhält man nach der Destillation unter vermindertem Druck reine halogenfreie Crotonsäure in einer Ausbeute von ca. 43% der Theorie, d. i. 52,8% in bezug auf den angewandten Aldehyd.

Zur Darstellung des Crotonylchlorids wurde das staubtrockene Natriumsalz der Crotonsäure mit absolutem, alkoholfreiem Äther überschichtet und aus einem Tropftrichter allmählich die berechnete Menge Phosphortrichlorid zugegeben. Als etwa die Hälfte des Trichlorids zugegeben war, geriet der Äther von selbst ins Sieden. Sobald diese Reaktion etwas nachgelassen hatte, erhitze man noch während anderthalb Stunden auf dem Wasserbad und goss nach dem Absitzenlassen die überstehende Flüssigkeit ab. Der Niederschlag wurde wiederholt mit absolutem Äther ausgekocht und die ätherische Lösung jeweils abdekantiert. Unter Anwendung eines Aufsatzes mit *Raschig*-

¹⁾ Diese Reaktion wurde schon von *Marcel Delépine* und *Alice Duchesne* zur Darstellung von Crotonsäure benützt, indem sie durch mehrere miteinander verbundene Kolben, die Crotonaldehyd enthielten, während 3—4 Tagen Sauerstoff leiteten. Ausbeute 45—50%, bezogen auf das Gewicht des angewandten Aldehyds. Bl. [4] 35, 1312 (1924).

ringen befreite man das Crotonylchlorid vom Äther und fraktionierte es aus einem Claisen-kölbchen mit hohem Ansatzrohr. Sdp. 120°. 26,3% Ausbeute.

Die Veresterung wurde in der üblichen Weise vorgenommen. Ausbeute an Rohester = 41,8%. Trotz aller Vorsichtsmassregeln gelang es nicht, einen ganz halogenfreien Crotonsäure-ester zu erhalten.

0,3066 gr Subst. gaben 0,0036 gr AgCl
 0,3438 gr Subst. gaben 0,0052 gr AgCl
 Gef. Cl 0,29; 0,37%

Dieser Chlorgehalt macht sich auch in den etwas zu niedrig gefundenen Kohlenstoffwerten bemerkbar.

0,2341 gr Subst. gaben 0,6145 gr CO₂ und 0,1839 gr H₂O
 0,2450 gr Subst. gaben 0,6431 gr CO₂ und 0,1936 gr H₂O
 0,2187 gr Subst. gaben 0,5754 gr CO₂ und 0,1680 gr H₂O
 C₁₅H₂₂O₃ Ber. C 71,95 H 8,86%
 Gef. „ 71,59; 71,59; 71,77 „ 8,79; 8,84; 8,60%

Der Crotonsäure-ester des Camphylcarbinols ist eine farblose, leichtbewegliche Flüssigkeit, die sich in Alkohol, Äther und Benzol leicht löst. Sdp. im Hochvakuum 79°.

Polarisation.

| | | C | D | Hg | F |
|---------------------|---------------------------|--------|--------|--------|--------|
| a) in Substanz. | | | | | |
| Rohr = 0,5 dm | α_{λ}^{20} | 22,38° | 29,69° | 36,67° | 52,31° |
| $d_4^{20} = 1,0506$ | $[\alpha]_{\lambda}^{20}$ | 42,60 | 56,52 | 69,80 | 99,59 |
| b) in Benzol. | | | | | |
| Rohr = 1 dm | α_{λ}^{20} | 2,23° | 3,06° | 3,84° | 5,59° |
| $p = 10\%$ | | | | | |
| $d_4^{20} = 0,8928$ | $[\alpha]_{\lambda}^{20}$ | 24,94 | 34,30 | 42,97 | 62,58 |

Sorbinsäure-ester.



Zur Darstellung der Sorbinsäure kondensierten wir Crotonaldehyd mit Malonsäure in Gegenwart von Pyridin¹⁾. Das Säurechlorid wurde dann analog dem Crotonylchlorid dargestellt. Ausbeute = 30,5%.

Der Sorbinsäure-ester des Camphylcarbinols ist eine sehr empfindliche Substanz, die auch bei der Hochvakuumdestillation Spuren von Zersetzungsprodukten zeigt. Sdp. im Hochvakuum 99°. Unmittelbar nach der Destillation ist er eine gelbe, leichtbewegliche Flüssigkeit, die sich in Äther und Benzol leicht löst, in Alkohol aber schwer löslich ist. Schon nach wenigen Tagen ist er in ein festes, gelbes Harz verwandelt.

0,2538 gr Subst. gaben 0,6833 gr CO₂ und 0,1978 gr H₂O
 0,1754 gr Subst. gaben 0,4726 gr CO₂ und 0,1360 gr H₂O
 0,1956 gr Subst. gaben 0,5266 gr CO₂ und 0,1523 gr H₂O
 C₁₇H₂₄O₃ Ber. C 73,86 H 8,76%
 Gef. „ 73,43; 73,48; 73,43 „ 8,72; 8,68; 8,71%

¹⁾ Doebner, B. 33, 2141 (1900).

Polarisation.

| | | C | D | Hg | F |
|---------------------|---------------------------|--------|--------|--------|--------|
| a) in Substanz. | | | | | |
| Rohr = 0,5 dm | α_{λ}^{20} | 21,40° | 28,46° | 35,23° | 50,64° |
| $d_4^{20} = 1,0433$ | $[\alpha]_{\lambda}^{20}$ | 41,02 | 54,55 | 67,54 | 97,08 |
| b) in Benzol. | | | | | |
| Rohr = 1 dm | α_{λ}^{20} | 2,21° | 3,02° | 3,80° | 5,63° |
| $p = 10\%$ | $[\alpha]_{\lambda}^{20}$ | 24,80 | 33,86 | 42,61 | 63,00 |
| $d_4^{20} = 0,8928$ | | | | | |

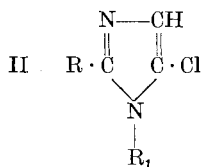
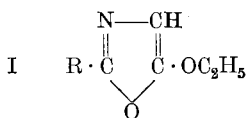
Basel, Anstalt für Organische Chemie.

Über Anhydride von Aminosäurederivaten

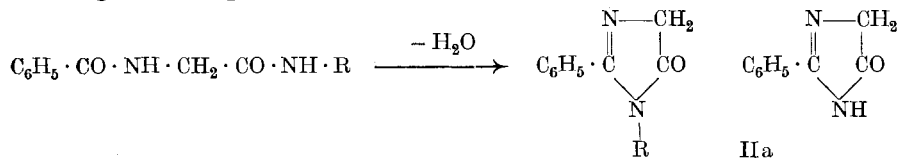
von Ch. Gränacher.

(9. X. 25.)

In früheren Untersuchungen¹⁾ über die Anhydrisierung von Aminosäurederivaten hat sich gezeigt, dass durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid sowohl als auch durch Phosphorpenoxyd auf Hippursäure-ester und andere acylierte Aminosäure-ester Äthoxy-oxazol-derivate (I) entstehen. Ferner hat sich gezeigt, dass durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf N-substituierte Hippursäure-amidderivate chlorierte Imidazolverbindungen (II) entstehen:



Da das Halogen in diesen Imidazolkörpern sehr fest gebunden ist, und nicht direkt durch die Hydroxylgruppe ersetzt werden kann, ohne dass die ganze Molekel zerfällt, haben wir die Einwirkung von Phosphorpenoxyd auf Hippursäure-amidderivate untersucht, mit der Erwartung, die entsprechenden Imidazolonverbindungen zu erhalten:



¹⁾ P. Karrer und Ch. Gränacher, Helv. 7, 763 (1924); 8, 205, 211 (1925).

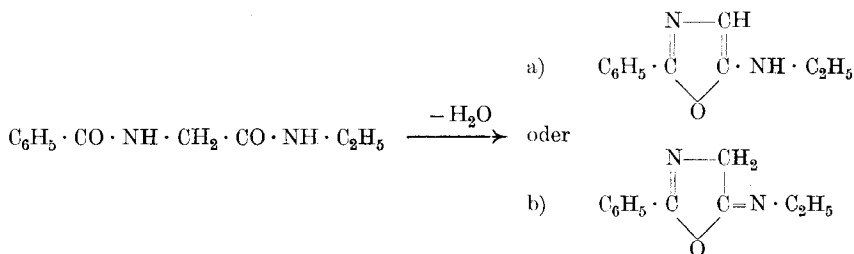
Ein Repräsentant dieser Gruppe, das 2-Phenyl-glyoxalon-5 (IIa) ist ja bereits früher von *P. Karrer* und mir¹⁾ hergestellt worden.

Wir haben das Verhalten des Hippursäure-äthylamides gegenüber Phosphorpentoxyd genauer verfolgt, da das Hippursäure-anilid infolge seiner Schwerlöslichkeit und seines hohen Schmelzpunktes uns ungeeignet erschien.

Schon die ersten Versuche haben gezeigt, dass die Einwirkung des Phosphorpentoxydes auf das Amid viel schwerer erfolgt als die des Phosphorpentachlorids, und dass auch die Reaktion anders als erwartet verläuft, indem gefärbte Verbindungen entstehen. Nach zahlreichen Versuchen gelang es uns, ein Reaktionsprodukt in reiner Form zu isolieren, das eine in prachtvollen goldgelben Blättchen krystallisierende Base darstellt. Die Analyse derselben ergab, dass sie aus zwei Molekeln Hippursäure-äthylamid unter Austritt von zwei Molekeln Wasser entstanden sein musste. Der Abbau der Verbindung liess dann darauf schliessen, dass die Verkettung der beiden Molekeln bei dieser Reaktion in einer ganz eigenartigen Weise stattfindet.

Den nachfolgend beschriebenen Abbaureaktionen zufolge muss die gelbe Base folgendermassen entstanden sein:

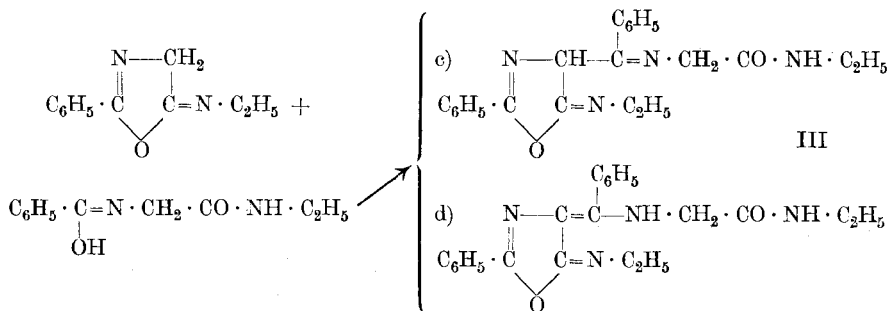
Die Einwirkung des Phosphorpentoxydes auf das Hippursäure-äthylamid findet primär genau in derselben Weise statt, wie auf den Hippursäure-ester, d. h. es bildet sich ein Oxazolderivat, für welches in diesem Falle folgende zwei Formeln (a und b) in Betracht kommen:



Aus Gründen, die ich später erwähnen möchte, bevorzugen wir die Formulierung b).

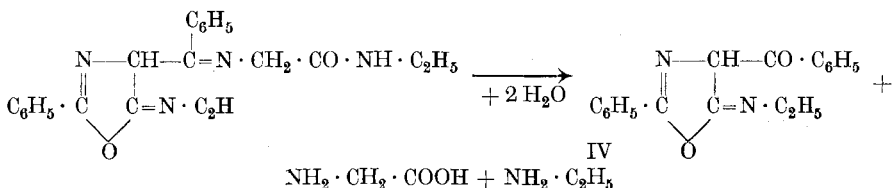
Die Reaktion bleibt nun aber bei dieser Stufe nicht stehen. Wohl infolge der vorhandenen Methylengruppe in Stellung 4, deren Bildung bei den Äthoxy-oxazolderivaten nicht möglich ist, kondensiert sich noch ein zweites Molekel Hippursäure-äthylamid unter Wasseraustritt an dieser Stelle an den Oxazolring. Aus dem Verhalten des Kondensationsproduktes muss dabei geschlossen werden, dass das Hippursäure-äthylamid in der enolisierten Form reagiert in folgender Weise:

¹⁾ Helv. **7**, 780 (1924).

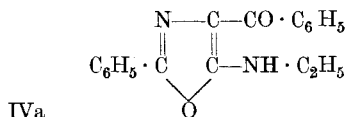


Die Annahme, dass das Hippursäure-äthylamid in der enolisierten Form in Reaktion tritt, resp. das Kondensationsprodukt die Formulierung c haben muss, stützt sich darauf, dass der Glykokoll-äthylamidrest mit Säuren ausserordentlich leicht und glatt abgespalten wird, während das aus der Form d nicht ersichtlich ist. Andererseits ist aus der leichten Bildung des Oxazolringes selbst beim Hippursäure-ester wohl einwandfrei bewiesen, dass die Hippursäure auch leicht in der enolisierten Form Reaktionen eingeht.

Die Konstitutionsformel c erklärt alle Eigenschaften der gelben Base recht gut: die starke Basizität, die intensiv gelbe Farbe, die leichte Spaltbarkeit durch ganz verdünnte Säuren, die zunächst zu einer nur noch blassgelb gefärbten, viel schwächeren Base führt, gemäss dem Schema:



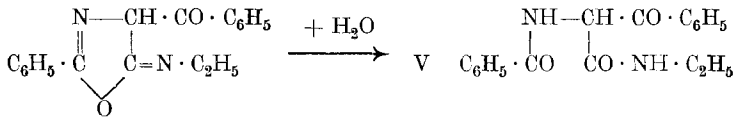
Da dieser Körper (IV) gelb gefärbt ist, und nur eine schwache Base ist, indem schon durch starkes Verdünnen der sauren Lösung desselben hydrolytische Spaltung des Salzes eintritt, muss angenommen werden, dass die Verbindung eine Äthylimidgruppe enthält, und ihr nicht die andere mögliche isomere Form (IVa) zukommt:



da diese wohl farblos und stark basisch sein müsste. Infolgedessen ist es wahrscheinlich, dass von vorneherein die Anhydrierung des Hippursäure-äthylamides primär zum Äthylimidderivat des Oxazols (Formel b) stattfindet.

Dieses Keton (IV) ist durch Säuren ebenfalls leicht veränderlich, indem es eine Molekel Wasser aufnimmt und in eine weisse, neutrale,

verhältnismässig beständige Verbindung übergeht, die als ein α -Benzoyl-hippursäure-äthylamid der Formel V



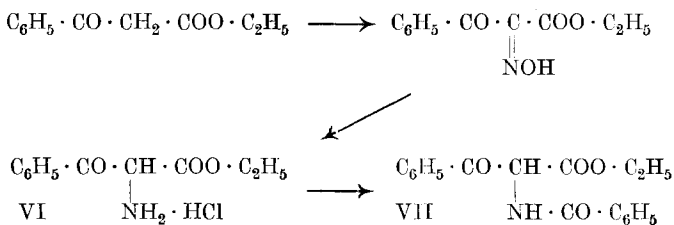
aufzufassen ist. Die letztere Reaktion entspricht der an zahlreichen Beispielen beobachteten leichten Aufspaltbarkeit der Oxazolderivate mittelst Säuren zu acylierten Aminosäurederivaten.

Als β -Ketonsäurederivat kennzeichnet sich die Verbindung durch die intensiv violette Farbenreaktion mit Ferrichlorid einerseits, und durch das Vermögen, sich in Alkali allmählich zu lösen, wobei eine teilweise Spaltung stattfindet. Der Körper enthält keine Hydroxylgruppe, indem es durch stundenlanges Kochen mit Essigsäure-anhydrid nicht gelang, ein Acetylderivat zu gewinnen.

Während die Substanz gegenüber Säuren verhältnismässig recht beständig ist, wird sie durch Alkali in der Hitze sehr leicht gespalten. Als einzige Spaltprodukte treten bei vorsichtiger Spaltung nur Benzoesäure und Hippursäure-äthylamid auf.

α -Benzoylierte Hippursäurederivate sind, so viel mir bekannt ist, noch nicht synthetisiert worden. Als einzige Verbindung von diesem Typus wäre der Formyl-hippursäure-ester, den *E. Erlenmeyer jun.* und *F. Stoop*¹⁾ hergestellt haben, zu nennen. Um die angenommene Konstitution des genannten Abbauproduktes als α -Benzoyl-hippursäure-äthylamid zu bestätigen und die auffallend leichte Spaltbarkeit derartiger Verbindungstypen festzustellen, ist versucht worden, das α -Benzoyl-hippursäure-äthylamid synthetisch aufzubauen. Ich habe dabei folgenden Weg eingeschlagen:

Benzoylessigester wurde nach *Perkin*²⁾ in den Benzoyl-isonitrosoessigester übergeführt, und dieser durch Reduktion mit Stannochlorid und Salzsäure in das α -Amino-benzoylessigsäure-äthylester-hydrochlorid (VI) übergeführt. Durch Benzoylierung dieses Chlorhydrates mit Benzoylchlorid in benzolischer Lösung nach der Methode von *Franzen*³⁾ gelang es, mit guter Ausbeute den α -Benzoyl-hippursäure-äthylester (VII) zu gewinnen, nach folgendem Schema:



¹⁾ A. **337**, 251 (1904).

³⁾ B. **42**, 2465 (1909).

²⁾ Soc. **47**, 244 (1885).

Alle Versuche zur Überführung dieses Esters in das Äthylamid durch Einwirkung von wasserfreiem Äthylamin schlugen aber fehl, indem stets schon durch die Einwirkung des Amins die Verbindung gespalten wurde, und Hippursäure-äthylamid resultierte.

Der synthetisch hergestellte α -Benzoyl-hippursäure-ester zeigt dieselbe leicht eintretende Spaltung durch Alkalien, die in derselben Weise verläuft wie bei dem durch Abbau gefundenen Äthylamidderivat.

Vergleichsweise wurde mit derselben Laugenkonzentration und Reaktionsdauer gespalten, wobei sich die beiden Verbindungen sehr ähnlich verhalten, mit dem Unterschied, dass sich bei dem einen Hippursäure-äthylamid und Benzoesäure, bei dem andern Hippursäure und Benzoesäure bildet.

Der α -Benzoyl-hippursäure-ester gibt mit Ferrichlorid eine allmählich auftretende Rotfärbung, entsprechend der Farbenreaktion des durch Abbau gefundenen Äthylamidderivates.

Der Vergleich der Reaktionen dieses synthetisch hergestellten Esters mit der oben beschriebenen, durch Abbau gewonnenen Verbindung lässt wohl ohne Zweifel den Schluss zu, dass letztere als α -Benzoyl-hippursäure-äthylamid aufzufassen ist.

Bei dieser Untersuchung hat sich Herr *E. Schlatter* beteiligt, wofür ich ihm auch hier bestens danke.

Experimenteller Teil.

2-Phenyl-4-(glykokolläthylamid-imido)-benzoyl-5-äthylimido-oxazolin (Formel III).

35 gr Hippursäure-äthylamid wurden mit der vier- bis fünffachen Menge Phosphorpentoxyd gut vermischt, mit trockenem Chloroform versetzt, bis ein dicker Brei entstanden war, und unter Feuchtigkeitsausschluss während sieben bis acht Stunden auf dem Wasserbade am Rückflusskühler erhitzt. Das Reaktionsgemisch sintert dabei zu einer orange-rot gefärbten zähen Masse zusammen. Nach beendigter Reaktion wird der Kolbeninhalt mit Eiswasser versetzt und so lange in der Kälte geschüttelt, bis die ganze Schmelze in Lösung gegangen ist. Dann wird von flockigen und harzigen Substanzen abfiltriert, die gelb gefärbte, klare wässrige Lösung vom Chloroform abgetrennt, die letzten Anteile desselben durch Ausschütteln mit Äther entfernt und unter Eiskühlung mit Natronlauge alkalisch gemacht. Die Verbindung scheidet sich dabei als anfänglich kolloide, bald flockig werdende Fällung ab, die abgesaugt und mit Wasser gewaschen wird. Die Ausbeute variiert zwischen 4—7 gr.

Zur Reinigung des Produktes wird dasselbe in der eben nötigen Menge siedendem Methylalkohol aufgelöst, woraus sich beim Abkühlen der Körper in blätterigen Krystallen abscheidet.

Nach zweimaligem Umkrystallisieren änderte sich der Smp. nicht mehr. Die Verbindung wurde auf diese Weise in goldgelben glänzenden Blättchen erhalten, die bei 143—144° schmelzen.

Sie ist eine ziemlich starke Base und löst sich in verdünnten Säuren leicht auf. Durch Alkalien wird sie nicht angegriffen, während sie durch Erhitzen mit Säuren leicht verändert wird. Unlöslich in Wasser, leicht löslich besonders in der Hitze in den üblichen organ. Lösungsmitteln.

6,845 mgr Subst. gaben 17,705 mgr CO₂ und 3,860 mgr H₂O
 5,080 mgr Subst. gaben 6,580 mgr H₂O
 9,23 mgr Subst. gaben 1,208 cm³ N₂ (17°, 728 mm)
 7,158 mgr Subst. gaben 0,965 cm³ N₂ (25°, 727 mm)
 8,885 mgr Subst. gaben 1,210 cm³ N₂ (26°, 730 mm)
 0,2013 gr Subst. gaben in 26,152 gr Benzol eine Depression von 0,108°
 C₂₂H₂₄O₂N₄ Ber. C 70,12 H 6,38 N 14,90% Mol.-Gew. Ber. 376
 Gef. „ 70,56 „ 6,31; 6,58 „ 14,76; 14,72; 14,94% „ Gef. 356

2-Phenyl-4-benzoyl-5-äthylimido-oxazolin (Formel IV oder IVa).

Die Zersetzung des oben beschriebenen Kondensationsproduktes vom Smp. 143—144° wurde mit überschüssiger 5-proz. Salzsäure bei Wasserbadtemperatur vorgenommen. Nach fünfständigem Erhitzen war die Lösung noch gelb gefärbt, es hatte sich aber eine ölige, mit Krystallen durchsetzte Masse abgeschieden, die in der Kälte vollständig erstarrte. Nach einmaligem Umkrystallisieren aus Methylalkohol wurden hellgelb gefärbte Nadelchen erhalten, die aber noch unrein waren und sehr unscharf schmolzen. Infolgedessen wurde das Produkt zur weiteren Reinigung mit 2-proz. Natronlauge auf dem Wasserbade erwärmt, wobei sich die Substanz teilweise löste, und ein gelb gefärbtes, in der Kälte erstarrendes Öl zurückblieb, das zunächst aus verdünntem Methylalkohol und dann aus reinem Methylalkohol umkrystallisiert, schöne hellgelb gefärbte Nadelchen ergab, die bei 112° schmelzen. Die Substanz ist sowohl in verdünnten Säuren als auch in verdünnten Alkalien unlöslich, löslich dagegen in konz. Salzsäure mit gelber Farbe. Beim Erhitzen dieser Lösung auf dem Wasserbade verschwindet die Farbe bald und es scheidet sich die unten beschriebene weisse Verbindung in schön krystallisierter Form ab. Die alkoholische Lösung der gelben Nadeln färbt sich mit Kalilauge tief gelb, mit Ferrichlorid gibt sie eine intensiv grüne Farbenreaktion.

5,680 mgr Subst. gaben 15,410 mgr CO₂ und 2,930 mgr H₂O
 7,88 mgr Subst. gaben 0,662 cm³ N₂ (20°, 735 mm)
 C₁₈H₁₆O₂N₂ Ber. C 73,96 H 5,51 N 9,58%
 Gef. „ 73,96 „ 5,77 „ 9,46%

α-Benzoyl-hippursäure-äthylamid (Formel V).

Erhitzt man die eine oder die andere der oben beschriebenen gelb gefärbten Verbindungen während ein bis zwei Stunden mit 20-proz. Salzsäure auf dem Wasserbade, so erfüllt sich die ganze Flüssigkeit mit einem Krystallbrei feiner Nadeln, indem die gelbe Farbe der Lösung allmählich verschwindet.

Die Verbindung wurde abgesaugt, mit Wasser gewaschen und dann zweimal aus der eben nötigen Menge siedendem Methylalkohol um-

krystallisiert, wobei sie in weissen glänzenden Nadeln erhalten wurde, die bei 197—198° schmelzen.

Die Substanz ist in Wasser unlöslich, schwerlöslich in Äther, leicht löslich in Alkohol und Eisessig. Beim Erwärmen mit Alkali geht sie langsam in Lösung und wird dabei zersetzt. Die alkoholische Lösung derselben färbt sich mit einem Tropfen Ferrichlorid allmählich tief violettrot.

7,80 mgr Subst. gaben 19,83 mgr CO₂ und 4,47 mgr H₂O
 10,205 mgr Subst. gaben 0,848 cm³ N₂ (25°, 720 mm)
 8,72 mgr Subst. gaben 0,706 cm³ N₂ (21°, 731 mm)
 C₁₈H₁₈O₃N₂ Ber. C 69,67 H 5,83 N 9,03%
 Gef. „ 69,34 „ 6,41 „ 9,01; 9,04%

Spaltung des α-Benzoyl-hippursäure-äthylamids mit Kaliumhydroxyd.

5 gr des α-Benzoyl-hippursäure-äthylamids werden mit 25 cm³ 5-proz. Kalilauge übergossen und auf dem Wasserbade erwärmt, wobei sich die Verbindung allmählich auflöst. Sobald die Lösung klar geworden ist, wird das Erhitzen unterbrochen und letztere abgekühlt. Es fällt dabei ein krystallinischer Körper aus. Dessenungeachtet säuert man das Gemisch mit Salzsäure schwach an, wobei neue Mengen ausfallen, und äthert das Ganze aus. Ein Teil löst sich im Äther auf, eine geringe Menge Substanz bleibt sowohl in der ätherischen wie in der wässrigen Schicht ungelöst, während die wässrige Lösung auch noch einen Teil der Spaltungsprodukte enthält.

Die ätherische Lösung ergab nach dem Verdunsten und Umkrystallisieren des Rückstandes aus Wasser bedeutende Mengen Benzoesäure. (Smp. 121°, Mischschmelzpunkt unverändert.)

Der in Äther und Wasser schwer lösliche Teil wurde abgesaugt und aus verdünntem Eisessig umkrystallisiert. Smp. 197—198°. Mischschmelzpunkt mit α-Benzoyl-hippursäure-äthylamid unverändert. Somit ist dieser Teil unverändertes Ausgangsmaterial.

6,32 mgr Subst. gaben 0,535 cm³ N₂ (19°, 710 mm)
 C₁₈H₁₈O₃N₂ Ber. N 9,03 Gef. N 9,24%

Die wässrige, schwach angesäuerte Lösung ergab nach dem starken Einengen auf dem Wasserbade und Abkühlen eine Verbindung in Form kleiner weisser Blättchen, die in heissem Wasser leicht löslich sind, und nach dem Umkrystallisieren daraus bei 146—147° schmelzen. Sie stimmen in allen Eigenschaften mit Hippursäure-äthylamid überein. (Smp., Mischschmelzpunkt).

5,91 mgr Subst. gaben 0,725 cm³ N₂ (21°, 713 mm)
 C₁₁H₁₄O₂N₂ Ber. N 13,60 Gef. N 13,36%

α-Amino-benzoylessigsäure-äthylester-hydrochlorid (Formel VI).

Zur Herstellung dieser Verbindung wurde vom Benzoylessigsäure-äthylester ausgegangen und durch Einwirkung von salpetriger Säure

nach *Perkin*¹⁾ der Benzoyl-isonitroso-essigsäure-äthylester hergestellt. Letzterer wurde dann in derselben Weise reduziert, wie *Gabriel* und *Posner*²⁾ für die Herstellung des α -Amino-acetessigesters vorgegangen sind.

6 gr Benzoyl-isonitroso-essigsäure-äthylester wurden bei Wasserbadtemperatur in einer Lösung von 18 gr Stannochlorid in 30 cm³ konz. Salzsäure gelöst, etwas metallisches Zinn zugegeben und während ca. 10 Minuten auf dem siedenden Wasserbad stehen gelassen. Das darauf mit 750 cm³ heissem Wasser verdünnte Reaktionsprodukt wurde nun durch Einleiten von Schwefelwasserstoff vom gelösten Zinn befreit und die Lösung im Vakuum eingedampft. Als Rückstand hinterblieb eine schwach gelblich gefärbte, krystallinisch erstarrende, in Wasser sehr leicht lösliche Masse zurück, die das Hydrochlorid des α -Amino-benzoyl-essigsäure-äthylesters darstellt. Dieses wurde direkt weiter verarbeitet.

α -Benzoyl-hippursäure-äthylester (Formel VII).

Die Benzoylierung des α -Amino-benzoylessigsäure-äthylester-hydrochlorids wurde sehr vorteilhaft nach der Methode von *Franzen*³⁾ durchgeführt.

4 gr sehr fein pulverisiertes Hydrochlorid werden in 25 cm³ Benzol suspendiert, dazu 4 gr Benzoylchlorid gegeben; das Gemisch wird am Rückflusskühler mit aufgesetztem Calciumchloridrohr auf dem Wasserbade erhitzt. Es findet Chlorwasserstoffgasentwicklung statt, die nach 16-stündigem Erhitzen vollständig aufhörte. Dabei war das anfänglich suspendierte Salz völlig in Lösung gegangen, nun aber erstarrte der ganze Kolbeninhalt beim Erkalten zu einem feinen Krystallbrei. Dieser wird abgesaugt und mit Benzol gewaschen. Die vereinigten benzolischen Filtrate ergaben nach dem Verdampfen und Verreiben des Rückstandes mit wenig absol. Alkohol noch beträchtliche Mengen der krystallinischen Verbindung.

Die erhaltene Krystallmasse wird aus wenig siedendem Äthylalkohol umkrystallisiert, wobei der α -Benzoyl-hippursäure-äthylester in feinen weissen Nadelchen erhalten wird, die bei 128—129^o schmelzen. Die Verbindung ist in Wasser unlöslich, schwer löslich in kaltem, leicht löslich in siedendem Äthylalkohol. Die alkoholische Lösung gibt, mit einem Tropfen Ferrichlorid versetzt, eine allmählich auftretende intensive Rotfärbung.

6,835 mgr Subst. gaben 17,360 mgr CO₂ und 3,525 mgr H₂O

7,760 mgr Subst. gaben 0,340 cm³ N₂ (22,5^o, 711 mm)

| | | | |
|--|--------------|--------|---------|
| C ₁₈ H ₁₇ O ₄ N | Ber. C 69,48 | H 5,47 | N 4,50% |
| | Gef. „ 69,30 | „ 5,76 | „ 4,63% |

Die Versuche zur Überführung des Esters in das Äthylamid, die stets zur Spaltung der Verbindung führten, wurden folgendermassen angesetzt:

¹⁾ Soc. **47**, 244 (1885).

²⁾ B **27**, 1141 (1894).

³⁾ B. **42**, 2465 (1909).

1 gr Ester in 5 cm³ absol. alkoholischer Äthylaminlösung gelöst und 2 Tage bei Zimmertemperatur stehen gelassen;

1 gr Ester in 3 cm³ absol. Äthylamin gelöst, eingeschmolzen, und 2 Tage bei Zimmertemperatur stehen gelassen.

Bei beiden Versuchen hinterblieb nach Abdestillieren der Flüssigkeit im Vakuum eine halb feste Masse. Die wässrige Lösung derselben wurde mit Äther extrahiert, um die Benzoesäurederivate zu entfernen, und eingengt, wobei in der Kälte die Flüssigkeit zu einem Krystallbrei erstarrte. Die abgeschiedene Verbindung erwies sich als Hippursäureäthylamid. Smp. und Mischschmelzpunkt 147°.

6,365 mgr Subst. gaben 0,795 cm³ N₂ (20°, 724 mm)

C₁₁H₁₄O₂N₂ Ber. N 13,60% Gef. N 13,86%

Spaltung des α -Benzoyl-hippursäure-esters mit Lauge.

1 gr des Esters wurde in 5 cm³ einer 5-proz. Kalilauge suspendiert und das Gemisch während 5 Minuten auf dem Wasserbade erhitzt, wobei klare Lösung stattfand. Die darauf abgekühlte und angesäuerte Flüssigkeit erstarrte zu einem Krystallbrei, der mit Äther ausgeschüttelt, sich darin nur teilweise löste. Die in Äther unlösliche Verbindung zeigte nach dem Umkrystallisieren den Smp. 189° und erwies sich als Hippursäure. (Mischschmelzpunkt unverändert.)

Die ätherische Lösung hinterliess nach dem Verdunsten und Umkrystallisieren des Rückstandes aus Wasser reine Benzoesäure. Smp. und Mischschmelzpunkt 121°.

Zürich, Chemisches Laboratorium der Universität.

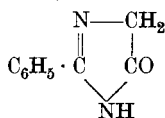
Über Anhydride von Aminosäurederivaten

von Ch. Gränaeher, V. Schelling und E. Schlatter.

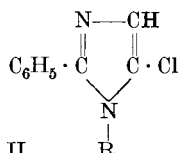
(9. X. 25.)

Im folgenden wird noch über einige Versuche berichtet, die eine Erweiterung des experimentellen Materials der früher publizierten Arbeit von P. Karrer¹⁾ und mir darstellen.

Wir haben gezeigt, dass durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Hippursäureamid unter Wasserabspaltung das 2-Phenylglyoxalon-5 entsteht (I). Bei Anwendung von N-substituierten Hippursäurederivaten erhielten wir dagegen keine Glyoxalonverbindungen, sondern chlorierte Imidazolkörper (II).



I

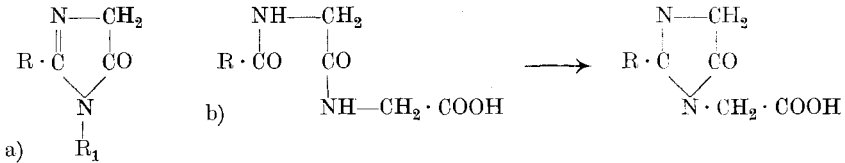


II

¹⁾ P. Karrer und Ch. Gränaeher, Helv. **7**, 763 (1924).

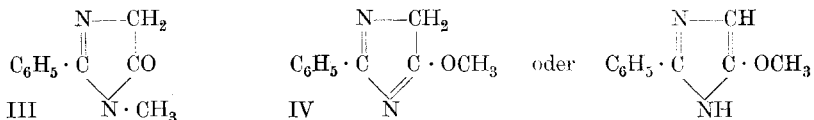
Wenn man an Stelle des Phosphorpentachlorides Phosphorpentoxyd auf N-substituierte Hippursäurederivate einwirken lässt, ergeben sich kompliziertere Kondensationsprodukte, wie sie in der vorangehenden Abhandlung beschrieben worden sind.

Die 1,2-disubstituierten 5-Glyoxalon-Verbindungen vom Typus (a) haben ein besonderes Interesse, da sie eine Anhydridform von Tripeptiden darstellen, wie folgendes Schema (b) zeigt:



Wir haben im folgenden versucht, aus dem 2-Phenyl-glyoxalon-5 durch Alkylierung zu Verbindungen vom genannten Typus zu gelangen, da die direkte Anhydrierung von Tripeptidmodellen sowohl mit Phosphorpentachlorid als auch mit Phosphorpentoxyd andere Verbindungstypen liefert.

Durch Einwirkung der berechneten Menge Natriumäthylat auf das Phenylglyoxalon in absol. alkoholischer Lösung lässt sich nach dem Verdampfen des Alkohols ein Natriumsalz gewinnen, das sich in benzolischer Suspension mit Methyljodid zur Alkylierung recht gut eignet. Als Alkylierungsprodukt wurde eine schwache Base erhalten, der aber nicht die gesuchte Formulierung als 2-Phenyl-1-methyl-glyoxalon-5 (III) zukommen kann, sondern die sich vielmehr als 2-Phenyl-5-methoxyimidazol herausgestellt hat (IV).

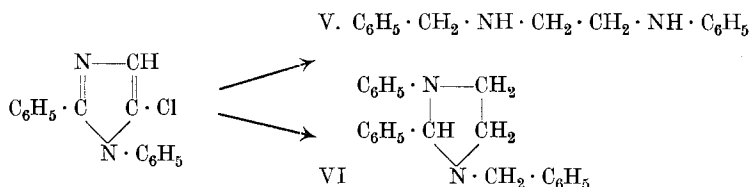


Die Entscheidung, welche Konstitution dem Alkylierungsprodukt zukommt, lässt sich durch die Spaltung mit Säuren zweifellos treffen. Wenn die Verbindung Formel.III besitzen würde, müsste bei der Spaltung Methylamin oder ein Derivat desselben gefunden werden, während das erhaltene Methylierungsprodukt bei der Spaltung mit Salzsäure glatt Ammoniak, Benzoesäure und salzsauren Glykokoll-methylester ergeben hat. Somit hat die Methylierung am Sauerstoff stattgefunden, und es kommt dem Produkt die Formel IV zu.

Wir haben dann versucht, in den 1,2-disubstituierten 5-Chlorimidazolderivaten, die sich ja verhältnismässig leicht aus den Tripeptidmodellen mit Phosphorpentachlorid bilden, das Chlor durch Hydroxyl zu ersetzen, was uns ebenfalls zu den gesuchten 1,2-disubstituierten 5-Glyoxalonderivaten hätte führen sollen. Aber auch diese Versuche verliefen ohne Erfolg, da das Chlor in diesen Verbindungstypen sehr wenig reaktionsfähig ist. Es gelang uns lediglich durch Reduktion mit

Natrium in alkoholischer Lösung das Chlor aus der Molekel zu entfernen, wobei dann substituierte Äthylendiaminbasen und Imidazolidinderivate entstehen.

Wir haben die Reaktion am 1,2-Diphenyl-5-chlorimidazol durchgeführt. Als Reduktionsprodukte haben wir eine flüssige Base, die sich als Phenyl-benzyl-äthylendiamin (V) erwiesen hat und einen gut kristallisierten festen Körper erhalten. Letzterer konnte zunächst nicht in Zusammenhang mit dem Ausgangsmaterial gebracht werden, indem er sich als ein Benzyl-diphenyl-imidazolidin (VI) herausgestellt hat:

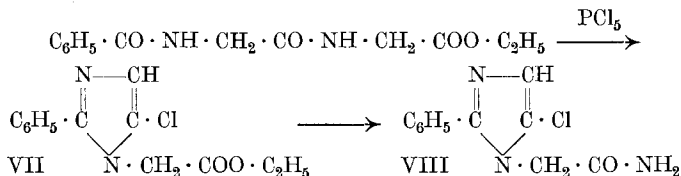


Die letztere Verbindung zeichnet sich durch ihre grosse Unbeständigkeit insbesondere gegenüber Säuren aus, indem sie sehr leicht zu Benzaldehyd und Phenyl-benzyl-äthylendiamin gespalten wird. Schon beim Versuch, das Pikrat dieser Base herzustellen, wird sie gespalten; es entwickelt sich Benzaldehyd, und man erhält das Pikrat des Äthylendiaminderivates. Andererseits bildet sich aber dieses Imidazolidinderivat schon beim blossen Vermengen der alkoholischen Lösungen der beiden Komponenten.

Das Auftreten dieser mit dem Ausgangsmaterial direkt nicht im Zusammenhange stehenden Verbindung erklärt sich dadurch, dass bei der Reduktion ein Teil des reduzierten Chlorimidazols sich anderweitig zersetzt, und Benzaldehyd abgespalten wird, der mit dem durch die Reduktion entstehenden Phenyl-benzyl-äthylendiamin reagiert. Die Bildung des aus dem 1,2-Diphenyl-chlorimidazol zu erwartenden Reduktionsproduktes, des 1,2-Diphenylimidazolidins, konnte nicht beobachtet werden.

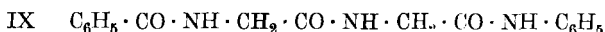
Wir haben ferner noch die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf höher molekulare Peptidmodelle untersucht und gefunden, dass sich auch bei diesen stets chlorierte Imidazolderivate bilden.

Durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf den Benzoylglycyl-glycinester wurde der 2-Phenyl-5-chlorimidazol-1-essigsäure-äthylester (VII) erhalten, der durch sein Pikrat charakterisiert worden ist:



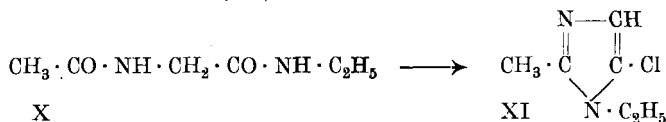
Das Säureamid (VIII), das aus dem Ester gewonnen werden kann, verhält sich auffallend widerstandsfähig gegen den *Hoffmann*'schen Abbau. Sowohl bei der Durchführung der Reaktion in wässriger wie in alkoholischer Lösung gelang es uns nicht, das entsprechende Amin zu gewinnen, wir erhielten lediglich ein Bromderivat des Säureamids, von dem wir ausgegangen waren.

Das Benzoyl-glycyl-glycin-anilid (IX) reagiert mit Phosphorpentachlorid wohl infolge seiner Schwerlöslichkeit in Chloroform überhaupt nicht.

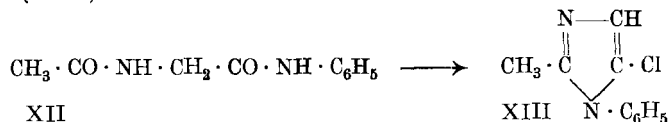


Dass die Bildung der Chlorimidazolderivate nicht an das Vorhandensein des Benzoylrestes gebunden ist, wie es in allen bisher gezeigten Beispielen der Fall war, ergibt sich daraus, dass auch rein aliphatische Peptidmodelle mit Phosphorpentachlorid den genannten Ringschluss geben.

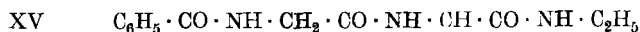
So erhielten wir aus dem Acetyl-glycin-äthylamid (X) das 1-Äthyl-2-methyl-5-chlorimidazol (XI):



und aus dem Acetyl-glycin-anilid XII das 1-Phenyl-2-methyl-5-chlorimidazol (XIII):



Schliesslich haben uns Versuche mit dem Benzoyl-glycyl-leucinester (XIV) und dem Benzoyl-glycyl-leucyl-äthylamid (XV)



gezeigt, dass durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid ebenfalls Basen entstehen, die Ausbeuten daran sind aber so gering, dass wir sie nicht isoliert haben.

Experimenteller Teil.

2-Phenyl-5-methoxy-imidazol (Formel IV).

0,46 gr Natrium wurden in 8 cm³ absol. Alkohol (12-fache Menge) aufgelöst und zu der Lösung 3,2 gr 2-Phenyl-glyoxalon-5 gegeben. Die Verbindung löst sich fast momentan in der Alkoholatlösung auf. Der Alkohol wurde nun im Vakuum abdestilliert; es hinterbleibt zunächst

das Natriumsalz als dickflüssige Masse, die beim weiteren Erhitzen unter Aufblähen erstarrt und sich zu einem feinen Pulver zerreiben lässt. Letzteres wurde mit 20 cm³ Benzol übergossen, etwas mehr als die berechnete Menge Methyljodid zugegeben, und das Gemisch während 3 Stunden auf dem Wasserbade am Rückflusskühler zum Sieden erhitzt. Die nach beendigter Reaktion abfiltrirte und abdestillirte Benzollösung ergab das methylierte Produkt als braun gefärbtes, nach einiger Zeit erstarrendes Öl.

Zur Reinigung der Verbindung wurde das Rohprodukt mit ziemlich viel Wasser aufgekocht, von wenig harzigen Substanzen abfiltrirt, und das erkaltete Filtrat nach Zusatz von Kaliumcarbonat bis zur alkalischen Reaktion ausgeäthert. Nach dem Abdampfen des Äthers blieb das methylierte Produkt als nur noch schwach gelb gefärbtes Öl zurück, das bald zu einer weissen krystallinischen Masse erstarrte. Die Verbindung lässt sich nur schwer schön krystallisiert erhalten; am besten verfährt man in der Weise, dass man die Substanz in der eben nötigen Menge siedenden Wassers löst, wobei sich beim Erkalten die Lösung milchig trübt. Nach einigem Stehen scheiden sich dann daraus schneeweisse Blättchen ab.

Das 2-Phenyl-5-methoxy-imidazol krystallisiert in weissen Blättchen, die bei 56—58° schmelzen. Die Verbindung lässt sich aus der wässerigen Lösung durch Kaliumcarbonat abscheiden, und ist in den organischen Lösungsmitteln leicht löslich. Der Körper ist ziemlich stark basisch; er löst sich schon in verdünnter Salzsäure allmählich auf. Dagegen fällt mit Pikrinsäure aus der ätherischen Lösung kein Pikrat aus.

5,455 mgr Subst. gaben 13,775 mgr CO₂ und 2,615 mgr H₂O

6,720 mgr Subst. gaben 9,70 cm³ N₂ (18°, 725 mm)

| | | | |
|---|--------------|--------|----------|
| C ₁₀ H ₁₀ ON ₂ | Ber. C 68,93 | H 5,79 | N 16,09% |
| | Gef. „ 68,88 | „ 5,36 | „ 15,93% |

Spaltung des 2-Phenyl-5-methoxy-imidazols.

I. Nachweis des Ammoniaks und der Benzoesäure. 0,5 gr des Methyläthers wurden in 5 cm³ Salzsäure (1:1) gelöst und auf dem Wasserbade erhitzt. Nach wenigen Minuten wurde eine Probe der Lösung entnommen. Beim Erkalten schieden sich blätterige Krystalle ab, die aus Wasser umkrystallisiert sich als Benzoesäure erwiesen. (Smp. 121°, Mischprobe unverändert.)

Zur vollständigen Spaltung wurde das Erhitzen noch während zwei Stunden fortgesetzt, wonach die abgekühlte Lösung zu einem Krystallbrei erstarrte. Beim Ausschütteln mit Äther ging alles in Lösung, ein Beweis, dass nur Benzoesäure und keine Hippursäure vorhanden war.

Nach dem Abdestillieren der stark alkalisch gemachten wässerigen Lösung in verdünnte Salzsäure hinein hinterliess das Destillat beim Eindampfen ein Salz, das sich in absol. Alkohol nicht löste, infolgedessen nur Ammoniumchlorid und nicht Methylamin-chlorhydrat sein konnte.

Auffallend ist in diesem Falle, dass bei der Spaltung primär keine Hippursäure beobachtet werden kann, während bei der Spaltung des 2-Phenyl-glyoxalon-5 in grossen Mengen Hippursäure entsteht und Benzoesäure nur sekundär gebildet wird.

II. Nachweis des salzsauren Glykokoll-methylesters. 1 gr der methylierten Base wurde mit 15 cm³ Salzsäure (1:1) während einer halben Stunde auf dem Wasserbade erhitzt. Nach dem Erkalten schied sich die Benzoesäure ab, die in Äther aufgenommen und von der wässrigen Lösung abgetrennt wurde. Letztere ergab nach dem Verdampfen im Vakuum einen festen Rückstand, der mit absol. Alkohol extrahiert, das Ammoniumchlorid ungelöst zurückliess. Der nach dem Verdampfen der alkoholischen Lösung erhaltene Rückstand ergab nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Methylalkohol Prismen, die bei 170° anfangen zu sintern und bei 175° geschmolzen sind. Sie stimmen in ihren Eigenschaften mit dem salzsauren Glycin-methylester überein.

5,069 mgr Subst. gaben 0,510 cm³ N₂ (18°, 720 mm)
 C₃H₈O₂NCl Ber. N 11,16%; Gef. 11,18%

1-Benzyl-2,3-diphenyl-imidazolidin und N-Phenyl-N-benzyl-äthylen-diamin (Formeln V und VI).

12 gr 1,2-Diphenyl-5-chlorimidazol werden in 200 cm³ absol. Alkohol aufgelöst, und die Lösung bei Wasserbadtemperatur so lange mit kleinen Stückchen Natrium versetzt, bis sich letzteres nicht mehr auflöst. Das breiige Gemisch wird dann mit dem mehrfachen Volumen Wasser verdünnt und die trübe wässrige Lösung zweimal ausgeäthert. Die vereinigten Ätherlösungen ergeben nach dem Abdestillieren des Äthers einen öligen Rückstand, der nach einiger Zeit teilweise krystallinisch erstarrt.

Die abgeschiedene Krystallmasse (I) wurde vom Öl (II) scharf abgesaugt und mehrmals aus wenig Methylalkohol umkrystallisiert, wobei schneeweisse blätterige Nadeln erhalten wurden, die bei 123° schmelzen und das 1-Benzyl-2,3-diphenyl-imidazolidin darstellen.

Die Verbindung ist in heissem Alkohol leicht, dagegen in kaltem Alkohol und Wasser schwer löslich. In verd. Salzsäure löst sie sich momentan auf, wobei aber sofort der Geruch des Benzaldehydes wahrnehmbar ist, indem der Körper gespalten wird. (Der Benzaldehyd wurde auch mittelst des Semicarbazons Smp. 211° identifiziert.)

Wird nun die saure Lösung, nachdem man sie kurze Zeit erwärmt hat, alkalisch gemacht, so scheidet sich ein öliges Produkt ab, das mit dem Öl (II) identisch ist und aus Phenyl-benzyl-äthylendiamin besteht.

Erwärmt man in einem Reagensglase die alkoholische Lösung des Phenyl-benzyl-äthylendiamins mit einigen Tropfen Benzaldehyd, so krystallisiert nach dem Erkalten das Imidazolidinderivat vom Smp. 123° schön aus.

Analyse des 1-Benzyl-2,3-diphenyl-imidazolidins.

| | | | |
|--|---|--------|---------------|
| 10,450 mgr Subst. | gaben 32,300 mgr CO ₂ und 6,570 mgr H ₂ O | | |
| 10,577 mgr Subst. | gaben 0,858 cm ³ N ₂ (25°, 726 mm) | | |
| 7,750 mgr Subst. | gaben 0,633 cm ³ N ₂ (26°, 727 mm). | | |
| C ₂₂ H ₂₂ N ₂ | Ber. C 84,08 | H 7,01 | N 8,92% |
| | Gef. „ 84,32 | „ 7,09 | „ 9,08; 8,99% |

Für die Gewinnung des Phenyl-benzyl-äthylendiamins (Formel V) verfährt man am besten in der Weise, dass direkt die wässrige Lösung des Reduktionsgemisches mit Salzsäure angesäuert und dann einige Zeit auf dem Wasserbade erhitzt wird. Um den abgespaltenen Benzaldehyd zu entfernen, schüttelt man die Lösung mit Äther aus, macht den wässrigen Rückstand alkalisch und extrahiert nun die Base mit Äther. Nach dem Abdestillieren hinterbleibt das Phenyl-benzyl-äthylendiamin als braun gefärbtes Öl, das durch Destillation im Vakuum gereinigt wird.

Die Verbindung siedet bei 214—216° (15 mm) und bildet dann ein farbloses Öl, das nach längerer Zeit zu erstarren beginnt. Sie ist eine starke Base, schwer löslich in Wasser, leicht löslich dagegen in den organischen Lösungsmitteln.

| | | | |
|--|---|--------|----------|
| 8,36 mgr Subst. | gaben 24,29 mgr CO ₂ und 5,63 mgr H ₂ O | | |
| 7,77 mgr Subst. | gaben 0,842 cm ³ N ₂ (19°, 729 mm) | | |
| C ₁₅ H ₁₈ N ₂ | Ber. C 79,65 | H 7,96 | N 12,38% |
| | Gef. „ 79,26 | „ 7,54 | „ 12,15% |

Dipikrat. Dargestellt durch Versetzen einer ätherischen Lösung der Base mit ätherischer Pikrinsäure, wobei das Pikrat als gelbes, krystallinisches Pulver ausfällt. Aus Methylalkohol unkrystallisiert, gelbe Nadeln vom Smp. 158—160°.

| | | | |
|--|--|--------|----------|
| 5,355 mgr Subst. | gaben 9,375 mgr CO ₂ und 1,625 mgr H ₂ O | | |
| 8,890 mgr Subst. | gaben 1,267 cm ³ N ₂ (18,5°, 728 mm) | | |
| C ₂₇ H ₂₄ O ₁₄ N ₈ | Ber. C 47,38 | H 3,51 | N 16,37% |
| | Gef. „ 47,94 | „ 3,33 | „ 16,00% |

Dipikrolonat. Erhalten durch Zufügen einer konz. alkoholischen Pikrolonsäurelösung zur mit wenig Alkohol verdünnten Base. Aus Alkohol unkrystallisiert, hellgelbe Nadeln vom Smp. 215—217°.

| | | | |
|---|--|--|--|
| 7,57 mgr Subst. | gaben 1,240 cm ³ N ₂ (17,5°, 726 mm) | | |
| 8,74 mgr Subst. | gaben 1,416 cm ³ N ₂ (20,5°, 732 mm) | | |
| C ₃₅ H ₃₄ O ₁₀ N ₁₀ | Ber. N 18,57%; Gef. N 18,40; 18,15% | | |

Benzoyl-glycyl-glycin-äthylester.

Zur Darstellung dieser Verbindung folgten wir im wesentlichen der Vorschrift von *E. Fischer*¹⁾. Man kuppelt 2 Mol. Glykokollester in ätherischer Lösung mit 1 Mol. Hippursäure-chlorid. Wir machten dabei die Erfahrung, dass die Ausbeute an Hippursäure-chlorid wesentlich besser wird, wenn das nach *Fischers* Vorschrift hergestellte rohe Säurechlorid mit trockenem Chloroform ausgeschüttelt wird. Die noch beigemengten Anteile von Phosphorpentachlorid und Phosphoroxychlorid werden auf diese Weise ohne grosse Verluste entfernt.

¹⁾ B. 38, 614 (1905).

2-Phenyl-5-chlorimidazol-1-essigsäure-äthylester (Formel VII).

In einem mit Calciumchloridrohr versehenen Kölbchen gibt man zu 5 gr Benzoyl-glycyl-glycinester 20 cm³ Chloroform, worin der reine Ester sich klar auflöst. Man fügt nun zu der Lösung 12 gr (2 Mol.) gepulvertes Phosphorpentachlorid, wobei sofort eine lebhaft Chlorwasserstoffgas-entwicklung einsetzt; diese kann durch Kühlung gemässigt werden. Hat die Reaktion nachgelassen, so wird das Gemisch noch einige Minuten auf dem Wasserbade erwärmt, bis die Lösung eine bräunlichrote Farbe annimmt. Nach erfolgter Kühlung übergiesst man das Produkt mit 150 cm³ Eiswasser und schüttelt gut durch. Das Chloroform wird durch Ausäthern entfernt und die wässrige Lösung bis zur alkalischen Reaktion mit Soda versetzt. Es scheiden sich Öltropfen ab, die in Äther aufgenommen werden und nach Abdestillieren desselben ca. 1 gr eines gelblichen, basisch reagierenden Öles darstellen. Zur Charakterisierung der Base wurde letztere in Methylalkohol aufgenommen und mit einer konz. methylalkoholischen Lösung von Pikrinsäure versetzt. Nach einigem Stehen scheidet sich das Pikrat als lange, goldgelb gefärbte Nadeln ab, die bei 140° zu sintern beginnen und bei 142° schmelzen. Die Analyse ergibt, dass es das Pikrat des 2-Phenyl-5-chlorimidazol-1-essigsäure-äthylesters ist.

| | | |
|--|--|----------------------------|
| 5,710 mgr Subst. gaben | 9,663 mgr CO ₂ und | 2,007 mgr H ₂ O |
| 10,428 mgr Subst. gaben | 1,395 cm ³ N ₂ (24°, 721 mm) | |
| C ₁₃ H ₁₃ O ₂ N ₂ Cl · C ₆ H ₅ O ₇ N ₃ | Ber. C 46,19 | H 3,26 N 14,19% |
| | Gef. „ 46,17 | „ 3,93 „ 14,58% |

2-Phenyl-5-chlorimidazol-1-essigsäureamid (Formel VIII).

Es wurde zunächst der freie rohe Ester wie oben beschrieben dargestellt. Den vom Äther abdestillierten öligen Rückstand lässt man während 24 Stunden mit konz. alkoholischem Ammoniak stehen, wobei der grösste Teil des Amides sich als krystallinisches Pulver abscheidet. Einen weiteren Anteil der Verbindung erhält man durch Eindampfen des alkoholischen Filtrates im Vakuum.

Aus heissem Wasser umkrystallisiert, erhält man das Amid in feinen weissen Nadelchen, die bei 248° sintern und bei 253° schmelzen. Das Chlor wurde nur qualitativ nachgewiesen.

| | | |
|--|--|---|
| 8,800 mgr Subst. gaben | 18,035 mgr CO ₂ und | 3,480 mgr H ₂ O |
| 6,825 mgr Subst. gaben | 1,054 cm ³ N ₂ (19°, 726 mm) | |
| C ₁₁ H ₁₀ ON ₃ Cl | Ber. C 56,05 | H 4,24 N 17,83% |
| | Gef. „ 55,90 | „ 4,43 „ 17,26% (s. schwer verbrennbar) |

Versuche zur Ausführung des *Hoffmann'schen* Abbaus am Amid nach der üblichen Methode mit wässriger Bromlange ergaben das unveränderte Amid zurück.

Bei der Durchführung der Reaktion in methylalkoholischer Lösung mit Natriummethylat und Brom erhielten wir als Reaktionsprodukt ein bromiertes Amid.

Aus Äthylalkohol umkrystallisiert feine weisse blätterige Nadelchen, die bei 260° sintern und bei 264° schmelzen. Die Verbindung ist eine schwache Base und löst sich in verdünnten Säuren auf.

8,703 mgr Subst. gaben 1,034 cm³ N₂ (21°, 731 mm)

4,978 mgr Subst. gaben 0,603 cm³ N₂ (20,5°, 732 mm)

C₁₁H₉ON₃ClBr Ber. N 13,36% (Cl und Br qualitativ nachgewiesen)
Gef. „ 13,26; 13,57%

Acetyl-glycin-äthylamid (Formel X).

Die Verbindung wurde durch 24-stündiges Stehenlassen von 18 gr Acetyl-glycinester mit 10 gr wasserfreiem Äthylamin im zugeschmolzenen Rohr gewonnen. Nach dem Abdampfen des überschüssigen Äthylamins erhält man das Äthylamid in Form fettig-glänzender Blättchen, die aus viel siedendem Toluol umkrystallisiert, bei 144° schmelzen. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in Benzol, Toluol und Chloroform, unlöslich in Äther.

7,648 mgr Subst. gaben 1,340 cm³ N₂ (19°, 719 mm)

C₆H₁₂O₂N₂ Ber. N 19,44% Gef. N 19,38%

1-Äthyl-2-methyl-5-chlorimidazol (Formel XI).

4 gr Acetyl-glycin-äthylamid werden in 25 cm³ trockenem Chloroform aufgeschlämmt und dazu in kleinen Portionen 12 gr gepulvertes Phosphorpentachlorid zugegeben. Beim gelinden Erwärmen auf dem Wasserbade tritt eine lebhaft Chlorwasserstoffentwicklung ein. Ist die Lösung gelblichbraun geworden, so kühlt man diese ab und versetzt sie mit Eiswasser. Nach gutem Durchschütteln trennt man die Chloroformschicht von der wässerigen Lösung und macht letztere mit Ammoniak vorsichtig alkalisch, wobei die freie Imidazolbase ölig ausfällt. Nach dem Ausäthern und Abdestillieren des Äthers hinterbleibt die Base als braun gefärbte Flüssigkeit, die nach zweimaliger Destillation im Vakuum bei 101° (12 mm) farblos überdestilliert. Die Base riecht eigentümlich, an Pyrrol erinnernd.

6,373 mgr Subst. gaben 11,787 mgr CO₂ und 3,405 mgr H₂O

6,433 mgr Subst. gaben 1,130 cm³ N₂ (21°, 719 mm)

C₆H₉N₂Cl Ber. C 49,81 H 6,27 N 19,38%
Gef. „ 50,46 „ 5,98 „ 19,30%

Pikrat. Beim Zusammengeben der ätherischen Lösung der Base und ätherischer Pikrinsäure fällt das Pikrat in gelben Nadelchen aus. Aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert, zeigt dieses den Smp. von 154°.

5,441 mgr Subst. gaben 0,926 cm³ N₂ (20°, 720 mm)

0,1118 gr Subst. gaben 0,0431 gr AgCl

C₆H₉N₂Cl · C₆H₃O₇N₃ Ber. N 18,75 Cl 9,49%
Gef. „ 18,78 „ 9,54%

Acetyl-glycin-anilid (Formel XII).

20 gr Acetyl-glycinester werden mit 20 cm³ frisch destilliertem Anilin während 4 Stunden am Rückflusskühler zum Sieden erhitzt.

Nach dem Abkühlen erstarrt die gelbbraun gewordene Lösung zu einem Krystallbrei, der zur Entfernung des überschüssigen Anilins mit eiskalter 5-proz. Salzsäure verrieben wird. Zur völligen Entfärbung der Verbindung kocht man die wässrige Lösung derselben mit Tierkohle. Das Anilid wurde zunächst aus Xylol und dann aus heissem Wasser umkrystallisiert, wobei es in mikroskopischen Nadelchen, die zu Aggregaten vereinigt sind, erhalten wurde. Smp. 191°.

10,250 mgr Subst. gaben 23,510 mgr CO₂ und 5,611 mgr H₂O

5,925 mgr Subst. gaben 0,770 cm³ N₂ (19°, 718 mm)

C₁₀H₁₂O₂N₂ Ber. C 62,47 H 6,29 N 14,58%

Gef. „ 62,57 „ 6,13 „ 14,35%

1-Phenyl-2-methyl-5-chlorimidazol (Formel XIII).

4 gr Acetyl-glycin-anilid wurden in 25 cm³ trockenem Chloroform gelöst, und dazu in kleinen Portionen 12 gr gepulvertes Phosphorpentachlorid gegeben. Die Reaktion setzt nach der ersten Zugabe sofort ein und wird schliesslich durch Erhitzen des Gemisches auf dem Wasserbade zu Ende geführt. Die weitere Aufarbeitung des Produktes geschieht wie oben beschrieben. Die Ausbeuten sind gering, wir haben infolgedessen die Base direkt in das Pikrat übergeführt, indem die ätherische Lösung der letzteren mit ätherischer Pikrinsäure versetzt wurde. Das Pikrat fällt dabei sogleich krystallinisch aus. Durch Umkrystallisieren aus Alkohol erhält man es in langen tiefgelb gefärbten Nadeln, die bei 176° schmelzen.

6,092 mgr Subst. gaben 10,184 mgr CO₂ und 1,800 mgr H₂O

4,476 mgr Subst. gaben 0,670 cm³ N₂ (17°, 723 mm)

0,0934 gr Subst. gaben 0,0316 gr AgCl

C₁₀H₉N₂Cl · C₆H₃O₇N₃ Ber. C 45,54 H 2,87 N 16,61 Cl 8,41%

Gef. „ 45,60 „ 3,30 „ 16,77 „ 8,37%

Benzoyl-glycyl-leucin-äthylester (Formel XIV).

Diese Verbindung wurde nach der gleichen Methode hergestellt, wie es für den Benzoyl-glycyl-glycinester beschrieben worden ist. Man löst 2 Mol. freien Leucinester in absol. Äther auf, und gibt unter Kühlung das Hippuryl-chlorid (1 Mol.) portionenweise zu, bis das Gemisch auf Lackmus sauer reagiert. Der entstehende Benzoyl-glycyl-leucinester ist in Äther löslich. Zu seiner Isolierung wird die ätherische Lösung samt dem ausgefallenen Leucinester-hydrochlorid mit Wasser durchgeschüttelt, worin sich letzteres auflöst. Die abgetrennte Ätherlösung wird im Vakuum verdampft und der Rückstand zuletzt bis auf 120° erhitzt. Der Ester bildet nach dem Erkalten eine zähflüssige, nicht unzersetzt destillierbare, honiggelbe Masse, die nach sehr langem Stehen zu erstarren beginnt. Er ist löslich in Äther, Chloroform und Alkohol.

7,440 mgr Subst. gaben 0,863 cm³ N₂ (18°, 728 mm)

C₁₇H₂₅O₃N Ber. N 13,16% Gef. N 13,02%

Benzoyl-glycyl-leucin-äthylamid (Formel XV).

40 gr Benzoyl-glycyl-leucinerester wurden mit 10 gr wasserfreiem Äthylamin während zwei Tagen im Bombenrohr bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Das Äthylamid krystallisiert dabei direkt aus und wird auf Ton abgepresst. Aus Eisessig umkrystallisiert, bildet es kleine Nadelchen, die zu Büscheln vereinigt sind und die bei 209° schmelzen. Löslich in Alkohol, Chloroform, heissem Eisessig und Wasser; unlöslich in Äther und Benzol.

10,996 mgr Subst. gaben 25,948 mgr CO₂ und 7,149 mgr H₂O

4,298 mgr Subst. gaben 0,510 cm³ N₂ (18°, 717 mm)

| | | | |
|---|--------------|--------|----------|
| C ₁₇ H ₂₅ O ₃ N ₃ | Ber. C 63,90 | H 7,89 | N 13,16% |
| | Gef. „ 64,28 | „ 7,29 | „ 13,13% |

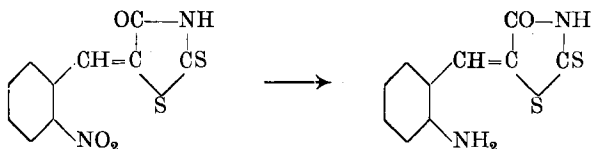
Zürich, Chemisches Laboratorium der Universität.

**Über die Verwendung des Rhodanins zu organischen Synthesen VI.
Chinrhodin**

von Ch. Gränacher, A. Ofner und A. Klopfenstein.

(9. X. 25.)

In einer früher von uns gemachten Mitteilung¹⁾ über die Synthese der α -Indolcarbonsäure mittelst Rhodanin wurde schon darauf hingewiesen, dass dabei schwefelhaltige heterocyclische Nebenprodukte entstehen. Weitere Untersuchungen in dieser Richtung haben über die Entstehungsweise und die Natur insbesondere des einen Nebenproduktes, das unter bestimmten Bedingungen zum Hauptprodukt werden kann, Klarheit verschafft. Bei jener Synthese wurde als Ausgangsmaterial das o-Nitrobenzal-rhodanin verwendet, das in alkoholischer Lösung mit frisch bereitetem Ferrohydroxyd zum Aminobenzal-rhodanin reduziert wird:

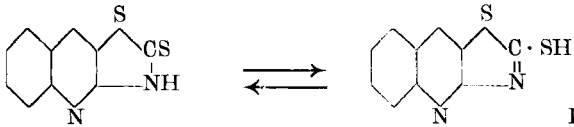


Jedoch alle Bemühungen, die Reduktion in wässriger Lösung durchzuführen, blieben ohne Erfolg. Beim Ansäuern schied sich immer, sowohl nach der Reduktion in ammoniakalischer, als auch in sodaalkalischer Lösung, ein zwar einheitlicher, reduzierter Körper ab, der aber mit o-Aminobenzal-rhodanin nicht identisch war.

Mit vorliegender Arbeit ist die Konstitution dieses Körpers durch Abbau zu gut charakterisierten Chinolinderivaten ermittelt und seine Entstehungsweise aufgeklärt worden. Der neue Körper, der ein hetero-

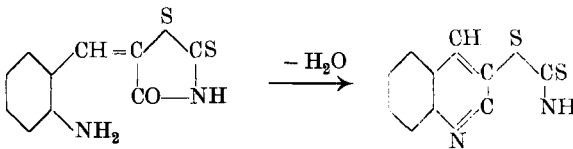
¹⁾ Ch. Gränacher, A. Mahal und M. Gerö, Helv. 7, 579 (1924).

cyclisches System enthält, besteht aus einem Chinolinkern, der mit einem Rhodaninkern kondensiert ist. Wir nennen ihn deshalb Chinrhodin:



Folgende Beobachtungen und Überlegungen haben uns zu obiger Konstitutionsformel geführt.

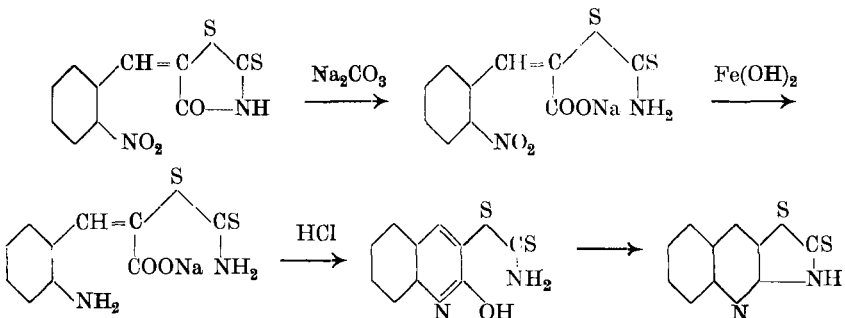
Aus der Elementaranalyse war zu entnehmen, dass sich das Chinrhodin vom o-Aminobenzal-rhodanin nur durch den Mindergehalt von einer Molekel Wasser unterscheidet. Es lag daher nahe, anzunehmen, dass sich das Chinrhodin aus dem o-Aminobenzal-rhodanin, welches seinerseits aus o-Nitrobenzal-rhodanin bei der Reduktion intermediär entstanden sein konnte, durch Abspaltung von einer Molekel Wasser gebildet hatte:



Die Wasserabspaltung konnte auf zwei Arten erfolgen; entweder direkt zwischen der Aminogruppe und der Carbonylgruppe des o-Aminobenzal-rhodanins, oder indirekt über die ringgeöffnete Verbindung hinweg.

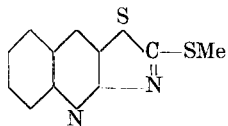
Das erstere ist nach den Erfahrungen, die auf diesem Gebiete vorliegen, unwahrscheinlich. Es gelang uns auch nicht, aus reinem o-Aminobenzal-rhodanin, das wir durch Reduktion von o-Nitrobenzalrhodanin in alkoholischer Lösung mit Ferrohydroxyd erhalten hatten, mit wasserabspaltenden Mitteln wie Essigsäure-anhydrid zum Chinrhodin zu gelangen. Wir erhielten einen acetylierten Körper.

Die zweite Möglichkeit ist wahrscheinlicher und besteht darin, dass bei der Reduktion des Nitrobenzal-rhodanins durch die Soda der Rhodaninring geöffnet wird, was bei seiner grossen Empfindlichkeit gegen Alkali leicht verständlich ist, und dass er sich dann beim Ansäuern in anderer Weise schliesst:

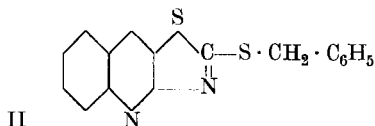


In der Tat lässt sich reines o-Aminobenzal-rhodanin durch kurzes Kochen mit verdünnter Sodalösung so verändern, dass nachher durch Ansäuern die entsprechende Menge Chinrhodin gefällt werden kann.

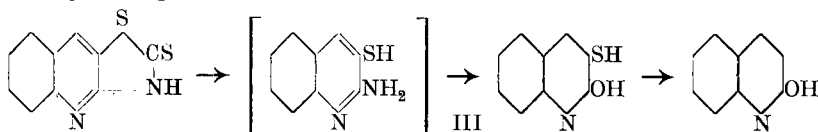
Das Chinrhodin ist im Gegensatz zum Rhodanin ein sehr beständiges Ringsystem. Es wird von konz. wässrigen Alkali selbst in der Siedehitze nicht zerstört und bildet beständige Salze vom Typus



Es lässt sich am Schwefel leicht alkylieren. Dementsprechend gelang es, den Chinrhodin-benzyl-thioäther herzustellen:

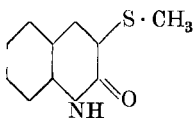


Erst durch schmelzendes Alkali wird das Chinrhodin zum 3-Sulfhydryl-carbostyryl (= 3-Sulfhydryl-chinolon, III) und schliesslich zum Carbostyryl abgebaut:

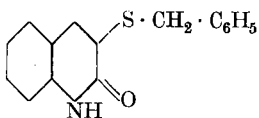


3-Sulfhydryl-carbostyryl entsteht auch, allerdings stark verunreinigt, durch direkte Spaltung von o-Aminobenzal-rhodanin mit Alkali.

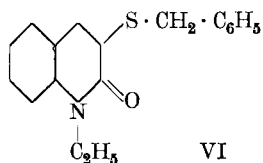
Wir haben dieses Thiophenol der Chinolinreihe, das bisher nicht bekannt war, durch die Herstellung seines Methyl- und Benzyl-äthers, des 2-Chinolon-3-methyl-thioäthers (IV) und des 2-Chinolon-3-benzyl-thioäthers (V), sowie des N-Äthyl-2-chinolon-3-benzyl-thioäthers (VI) weiter charakterisiert:



IV

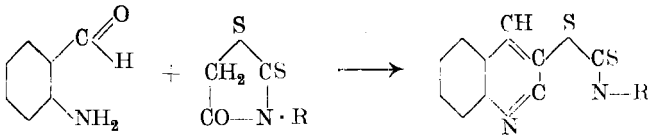


V

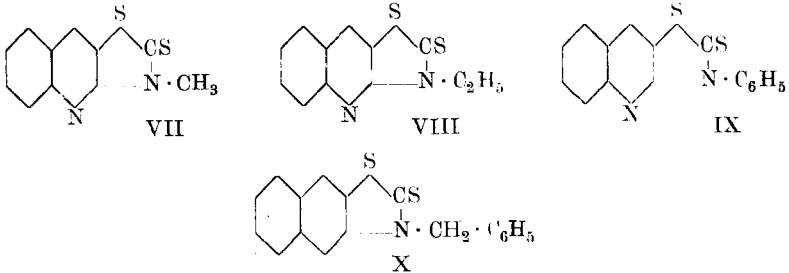


VI

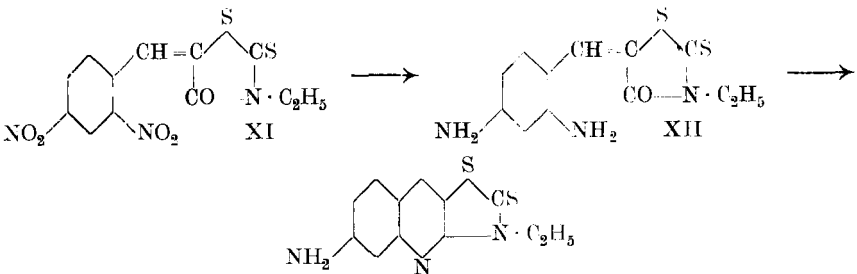
Die Versuche zur Herstellung am Stickstoff alkylierter Chinrhodine aus o-Nitrobenzaldehyd und Alkyrhodaninen, entsprechend der oben beschriebenen Chinrhodinsynthese, verliefen eigentümlicherweise ohne Erfolg, indem bei der Reduktion der o-Nitrobenzal-N-alkylrhodanine stets undefinierbare Gemische erhalten wurden. Dagegen haben wir gefunden, dass sich die N-alkylierten Chinrhodine sehr leicht durch Kondensation der N-Alkyl- und N-Aryl-rhodanine mit o-Aminobenzaldehyd direkt gewinnen lassen, gemäss dem Schema:



Dass auch in diesem Falle tatsächlich Chinrhodinderivate entstehen, wurde durch die Alkalischmelze bewiesen, die, wie beim Chinrhodin selbst, ebenfalls Sulphydryl-carbostyryl ergeben hat. Wir haben auf diese Weise das N-Methyl- (VII), N-Äthyl- (VIII), N-Phenyl- (IX) und N-Benzyl-chinrhodin (X) dargestellt:



Gewisse Ähnlichkeiten des Chinrhodinringes mit dem Akridinring veranlassten uns schliesslich, ein salzbildendes, in Wasser leicht lösliches Chinrhodinderivat darzustellen. Wir versuchten folgenden Weg einzuschlagen: 1,2,4-Dinitrobenzaldehyd, mit N-Äthyl-rhodanin kondensiert, ergibt Dinitrobenzal-N-äthyl-rhodanin (XI), dieses zum Diaminokörper (XII) reduziert, sollte dann unter Wasserabspaltung ein Amino-N-äthyl-chinrhodin ergeben:



Der Ringschluss zum Chinrhodinderivat gelang jedoch nicht, indem stets aus dem Diamino-benzal-rhodanin acylierte ringgeöffnete Verbindungen erhalten wurden. Diese Versuche werden fortgesetzt.

Experimenteller Teil.

Chinrhodin (Formel I).

50 gr Soda werden in einem geräumigen Emailtopf in zwei Liter Wasser gelöst; diese Lösung wird zum Sieden erhitzt. Das weitere Erhitzen wird nun unterbrochen, und unter stetigem Umrühren werden

50 gr fein pulverisiertes o-Nitrobenzal-rhodanin eingetragen. Sobald sich dieses gelöst hat, rührt man das schon vorher bereit gestellte heisse Ferrohydroxydgemisch, dargestellt aus einer siedenden Lösung von 350 gr krystallisiertem Ferrosulfat in 600 cm³ Wasser und 150 cm³ Ammoniak, vorsichtig ein. Es findet starkes Schäumen der Reaktionsflüssigkeit statt. Man erhitzt das Ganze ca. 15 Minuten auf dem Wasserbade und setzt noch 150 gr Soda zu.

Nunmehr filtriert man rasch auf einer Nutsche mit grosser Saugfläche vom Niederschlag der Eisenverbindungen ab, wäscht mit etwas heisser Sodalösung nach, und säuert vorsichtig mit verdünnter Salzsäure an. Es fällt ein rotbrauner Niederschlag in Flocken aus; er wird abgesaugt und getrocknet. Ausbeute ca. 37 gr. Dieser Niederschlag besteht in der Hauptsache aus Chinrhodin und kann zur weiteren Reinigung mit 20-proz. Natronlauge gelöst, gekocht, und aus der mit Wasser verdünnten Lösung mit Salzsäure wieder ausgefällt werden. Nach dem Trocknen erhält man ein gelbes Pulver.

Chinrhodin gibt die Sulphydrylreaktion, ist unlöslich in Wasser, löslich in Äthylalkohol, Amylalkohol und Eisessig.

Aus Eisessig charakteristische hellgelbe, stark glänzende Blättchen. Aus Amylalkohol lange braunrote Nadeln vom Smp. 295^o.

6,02 mgr Subst. gaben 12,21 mgr CO₂ und 1,25 mgr H₂O

6,31 mgr Subst. gaben 0,742 cm³ N₂ (19^o, 716 mm)

0,0813 gr Subst. gaben 0,1719 gr BaSO

C₁₀H₆N₂S₂ Ber. C 55,05 H 2,75 N 12,85 S 29,36%

Gef. „ 55,35 „ 2,33 „ 12,95 „ 29,04%

Chinrhodin kuppelt in alkalischer Lösung mit Benzol-diazoniumchlorid nicht, beim Kochen mit Anilin gibt es keinen Umsatz, bei der Chlorierung mit Phosphorpentachlorid und bei der Reduktion nach *Clemmensen* mit amalgamiertem Zink und Salzsäure liefert es keine einheitlichen Produkte.

Kaliumsalz. Eine Probe Chinrhodin wird bei gewöhnlicher Temperatur in verdünnter Kalilauge gelöst, die Lösung zum Sieden erhitzt und soviel konz. Kalilauge zugesetzt, dass das Kaliumsalz eben auszufallen beginnt. Beim Erkalten krystallisiert es dann in prächtigen, strohgelben Nadeln aus.

9,89 mgr Subst. gaben 0,85 cm³ N₂ (20^o, 716 mm)

0,1920 gr Subst. gaben 0,0585 gr K₂SO₄

0,2256 gr Subst. verloren beim Trocknen im Exsiccator über H₂SO₄ und KOH nach 18 Stunden 0,270 gr Wasser.

C₁₀H₅N₂S₂K + 2 H₂O Ber. N 9,59 K 13,35 H₂O 12,3%

Gef. „ 9,49 „ 13,33 „ 12,0%

In Wasser gelöst, gibt es bei der Oxydation mit Kaliumferricyanid ein vollkommen unlösliches Disulfid.

Chinrhodin-benzyl-thioäther (Formel II).

Eine Probe Chinrhodin-kalium wird in Wasser gelöst und mit einem Mol. Benzylchlorid während ca. 5 Stunden geschüttelt. Die Ben-

zylverbindung scheidet sich in Flocken ab. Diese werden abgesaugt, getrocknet und aus Amylalkohol umkrystallisiert. Derbe, blass strohgelbe Nadeln, Smp. 145°.

| | | | |
|---|--|-------|----------------|
| 6,455 mgr Subst. | gaben 15,75 mgr CO ₂ | | |
| 7,260 mgr Subst. | gaben 2,41 mgr H ₂ O | | |
| 12,340 mgr Subst. | gaben 1,010 cm ³ N ₂ (20°, 725 mm) | | |
| C ₁₇ H ₁₂ N ₂ S ₂ | Ber. C | 66,56 | H 3,89 N 9,09% |
| | Gef. „ | 66,56 | „ 3,70 „ 9,09% |

3-Sulphydryl-2-chinolon (Formel III).

In einer Porzellanschale von ca. 12 cm Durchmesser werden 20 gr Natriumhydroxyd in 20 cm³ Wasser über freier Flamme aufgelöst. Hat diese Lösung die Temperatur von 120° erreicht, so trägt man 10 gr trockenes rohes Chinrhodin in die Schmelze ein. Man schmilzt dann unter ständigem Umrühren mit einem Thermometer 10—15 Minuten weiter und achtet darauf, dass die Temperatur von 180° erst gegen den Schluss erreicht wird. Dann wird die Schmelze rotbraun und breiig. Man stellt die Flamme ab, verdünnt vorsichtig mit Wasser, kocht nochmals auf, und filtriert die dunkelgrüne Flüssigkeit rasch über Watte. Jetzt lässt man erkalten und säuert unter Eiskühlung und Turbinieren mit verdünnter Salzsäure sehr vorsichtig bis zur schwach sauren Reaktion auf Lackmuspapier an. Der grünliche flockige Niederschlag wird am folgenden Tag abgesaugt und getrocknet. Ausbeute ca. 6 gr.

Je nach den Versuchsbedingungen entstehen neben 3-Sulphydryl-2-chinolon erhebliche Mengen der Disulfidverbindung und Carbostyryl.

3-Sulphydryl-2-chinolon ist in Alkali leicht löslich, schwer löslich in Eisessig und Amylalkohol; unlöslich in Äthylalkohol, Äther, Benzol und Aceton. Kann am besten aus viel Eisessig, aber nur unter grossen Verlusten, umkrystallisiert werden. Mikroskopisch feine Nadeln. Das reine, weisse Produkt gibt keine Sulphydrylreaktion. Smp. über 350°.

Die Disulfidverbindung ist in Alkali schwer löslich, aber im Gegensatz zum 3-Sulphydryl-2-chinolon löslich in Alkohol; sie löst sich ferner in Amylalkohol, Eisessig und Pyridin.

Carbostyryl: Wenn man Chinrhodin bis zum klaren Fluss mit Alkali schmilzt, kann man aus der angesäuerten und filtrierten Lösung der Schmelze durch Eindampfen als Hauptprodukt Carbostyryl erhalten. Smp. 199°.

Analysen. I. 3-Sulphydryl-2-chinolon:

| | | | |
|-----------------------------------|--|-------|------------------------|
| 9,31 mgr Subst. | gaben 20,595 mgr CO ₂ und 2,84 mgr H ₂ O | | |
| 6,81 mgr Subst. | gaben 0,49 cm ³ N ₂ (26°, 726 mm) | | |
| 0,1134 gr Subst. | gaben 0,1480 gr BaSO ₄ | | |
| C ₉ H ₇ ONS | Ber. C | 61,02 | H 3,95 N 7,91 S 18,00% |
| | Gef. „ | 60,99 | „ 3,45 „ 7,68 „ 17,93% |

II. Carbostyryl:

| | | | |
|----------------------------------|---|-------|----------------|
| 6,19 mgr Subst. | gaben 17,00 mgr CO ₂ und 2,55 mgr H ₂ O | | |
| 9,22 mgr Subst. | gaben 0,804 cm ³ N ₂ (19°, 717 mm) | | |
| C ₉ H ₇ ON | Ber. C | 74,52 | H 4,81 N 9,65% |
| | Gef. „ | 74,92 | „ 4,60 „ 9,55% |

2-Chinolon-3-methyl-thioäther (Formel IV).

2 gr Sulfhydryl-chinolon werden in 50 cm³ 10-proz. Kalilauge gelöst und die Lösung bei gewöhnlicher Temperatur mit 1 cm³ Dimethylsulfat tropfenweise unter dauerndem Schütteln versetzt. Das Methylierungsprodukt scheidet sich nach kurzer Zeit als braune, schmierige Masse ab, die oft nach wenigen Minuten erstarrt. Dann giesst man die wässerige Flüssigkeit ab und kocht den Rückstand mit wenig Alkohol auf, wobei er sich in feine Flocken umwandelt, die abgesaugt, mit Alkohol nachgewaschen und aus Amylalkohol umkrystallisiert werden. Man erhält die Verbindung in feinen, weissen Nadeln, die bei 274° unter Zersetzung schmelzen.

Die Verbindung ist unlöslich in Alkali, Wasser, Äther, Aceton, Benzol und Ligroin; schwer löslich in Alkohol, löslich in Eisessig und Amylalkohol.

8,03 mgr Subst. gaben 18,365 mgr CO₂ und 3,310 mgr H₂O
 8,30 mgr Subst. gaben 0,56 cm³ N₂ (19°, 715 mm)
 C₁₀H₉ONS Ber. C 62,83 H 4,71 N 7,33%
 Gef. „ 62,40 „ 4,61 „ 7,43%

2-Chinolon-3-benzyl-thioäther (Formel V).

Eine Probe 3-Sulfhydryl-2-chinolon wird in der berechneten Menge Natronlauge gelöst und in der Kälte mit der berechneten Menge Benzylchlorid geschüttelt. Nach kurzer Zeit fällt die Benzylverbindung aus. Sie krystallisiert leicht aus Amylalkohol in langen, dünnen, weissen Nadeln vom Smp. 234°.

6,81 mgr Subst. gaben 17,99 mgr CO₂ und 2,74 mgr H₂O
 6,84 mgr Subst. gaben 0,337 cm³ N₂ (29°, 725 mm)
 C₁₆H₁₂ONS Ber. C 17,91 H 4,87 N 5,24%
 Gef. „ 72,01 „ 4,50 „ 5,31%

N-Äthyl-2-chinolon-3-benzyl-thioäther (Formel VI).

Zur Herstellung dieser Verbindung wurden 4 gr Chinolon-benzylthioäther mit überschüssigem Äthyljodid am Rückflusskühler in der Siedehitze tropfenweise mit der berechneten Menge Natriumhydroxyd in 20-proz. Lösung versetzt. Nach 1½stündigem Sieden wurde der Kölbcheninhalt in ein grosses Becherglas gegossen, mit Essigsäure neutralisiert und bis zur beginnenden Trübung eingedampft. Dann setzten wir 200—300 cm³ Wasser hinzu und kochten auf. Die äthylierte Verbindung fiel in körnigen Flocken aus. Diese wurden abgesaugt und umkrystallisiert.

Die Verbindung ist leicht löslich in Eisessig, Alkohol, Amylalkohol, Benzol und Aceton, schwer löslich in Ligroin und unlöslich in Wasser.

Aus Eisessig weisse würfelige Krystalle vom Smp. 138°. Aus Alkohol derbe gelbliche Nadeln.

10,410 mgr Subst. gaben 28,355 mgr CO₂
 6,685 mgr Subst. gaben 3,77 mgr H₂O
 8,470 mgr Subst. gaben 0,38 cm³ N₂ (21°, 718 mm)
 C₁₈H₁₇ONS Ber. C 73,15 H 5,77 N 4,74%
 Gef. „ 72,62 „ 6,31 „ 4,93%

N-Methyl-chinrhodin (Formel VII).

Das zu dieser Synthese benötigte Methyl-rhodanin wurde nach der Methode von *Holmberg* aus Schwefelkohlenstoff, Methylamin und Monochloressigsäure dargestellt. Die Kondensation von o-Aminobenzaldehyd mit dem letzteren verläuft glatt, wenn die Komponenten im molekularen Verhältnis in Eisessiglösung unter Zusatz von Natriumacetat auf dem Wasserbade erhitzt werden. Nachdem sich das Kondensationsprodukt abgeschieden hatte, wurde es mit Essigsäure-anhydrid am Rückflusskühler während anderthalb Stunden gekocht, wobei es wieder in Lösung ging. Nach dem Erkalten schieden sich bald hellgelb gefärbte, glänzende Nadeln ab, die bei 205° schmelzen. Die Verbindung ist in Wasser unlöslich, schwer löslich in Äthylalkohol, leichter in Eisessig und Amylalkohol.

| | | | | | |
|--|--------|-------------------------------------|-----------------|---------------------------|----------|
| 12,05 mgr Subst. | gaben | 24,93 mgr CO ₂ | und | 3,69 mgr H ₂ O | |
| 8,57 mgr Subst. | gaben | 9,10 cm ³ N ₂ | (18°, 722 mm) | | |
| 7,76 mgr Subst. | gaben | 8,11 cm ³ N ₂ | (18,5°, 723 mm) | | |
| 0,1096 gr Subst. | gaben | 0,2255 gr BaSO ₄ | | | |
| C ₁₁ H ₈ N ₂ S ₂ | Ber. | C 56,89 | H 3,44 | N 12,06 | S 27,58% |
| | Gef. „ | 56,44 | „ 3,42 | „ 11,84; 11,65 | „ 28,00% |

N-Äthyl-chinrhodin (Formel VIII).

2,7 gr N-Äthyl-rhodanin und 2 gr o-Aminobenzaldehyd wurden in sehr wenig Eisessig gelöst und während etwa anderthalb Stunden gekocht. Man lässt dann die tiefrote Lösung erkalten, wobei sie zu einer schwach gelb gefärbten Masse erstarrt. Das direkt entstandene Äthyl-chinrhodin schmilzt, aus Essigsäure-anhydrid umkrystallisiert, bei 155°. Es ist in Wasser und Äther unlöslich, schwer löslich in Äthylalkohol, aber leicht in Amylalkohol. Es bildet schöne, fast weisse, lange Nadeln.

Der Prozess verläuft einfacher als beim Methyl-chinrhodin, die Ausbeute beträgt 56% der berechneten.

| | | | | | |
|---|--------|-------------------------------------|---------------|---------------------------|----------|
| 10,94 mgr Subst. | gaben | 23,56 mgr CO ₂ | und | 4,68 mgr H ₂ O | |
| 8,41 mgr Subst. | gaben | 8,27 cm ³ N ₂ | (22°, 726 mm) | | |
| 0,1133 mgr Subst. | gaben | 0,2157 mgr BaSO | | | |
| C ₁₂ H ₁₀ N ₂ S ₂ | Ber. | C 58,53 | H 4,06 | N 11,38 | S 26,01% |
| | Gef. „ | 58,75 | „ 4,79 | „ 10,87 | „ 26,15% |

N-Phenyl-chinrhodin (Formel IX).

Die Kondensation von Phenyl-rhodanin und o-Aminobenzaldehyd wie oben ausgeführt, ergibt das Phenyl-chinrhodin, welches in Wasser und Äthylalkohol unlöslich, in Eisessig löslich und in Essigsäure-anhydrid und Amylalkohol leicht löslich ist. Durch Umkrystallisieren der Substanz aus Amylalkohol erhielt man schwach gefärbte, aus Essig-

säure-anhydrid vollständig weisse Tafeln. Die beiden Verbindungen sind aber identisch und schmelzen oberhalb 285° ohne Zersetzung.

9,11 mgr Subst. gaben 21,74 mgr CO₂ und 2,76 mgr H₂O

8,79 mgr Subst. gaben 7,55 cm³ N₂ (19,5°, 721 mm)

C₁₆H₁₀N₂S₂ Ber. C 65,30 H 3,40 N 9,53%
 Gef. „ 65,11 „ 3,39 „ 9,49%

N-Benzyl-chinrhodin (Formel X).

Die Kondensation von o-Amino-benzaldehyd mit Benzyl-rhodanin verläuft wie die mit Äthyl-rhodanin glatt und direkt in Eisessig. Die Verbindung, die sich abscheidet, krystallisiert aus Essigsäure-anhydrid als gelbliche Nadeln, die in Wasser unlöslich sind. Smp. 293°.

10,29 mgr Subst. gaben 25,12 mgr CO₂ und 4,23 mgr H₂O

8,30 mgr Subst. gaben 6,55 cm³ N₂ (22°, 728 mm)

8,49 mgr Subst. gaben 6,96 cm³ N₂ (24°, 729 mm)

C₁₇H₁₂N₂S₂ Ber. C 66,23 H 4,90 N 9,09%
 Gef. „ 66,60 „ 4,60 „ 8,74; 9,04%

Abbau des Äthyl-chinrhodins.

1 gr Äthyl-chinrhodin in 20 cm³ 50-proz. Kalilauge suspendiert, während vier Stunden am Rückflusskühler gekocht, blieben unverändert.

In einem Kupfertiegel wurden 20 gr Natriumhydroxyd in 20 cm³ Wasser geschmolzen und bei 120° 5 gr Äthyl-chinrhodin zugegeben. Man erhitzt die Mischung während ca. einer halben Stunde, indem die Temperatur allmählich auf 220° gesteigert wird. Nach dieser Zeit wird erkalten gelassen, die Schmelze vorsichtig mit Wasser versetzt und dann während 5—10 Minuten gekocht. Die grün gewordene Lösung wird durch Asbest abfiltriert und das Filtrat vorsichtig mit verd. Salzsäure angesäuert. Es fällt unter starker Schwefelwasserstoffentwicklung ein grauer Niederschlag aus, der nach einigem Stehen abgesaugt wird. Aus Eisessig umkrystallisiert, erhält man mikroskopische Nadeln, die sich mit Sulphydryl-carbostyryl als identisch erwiesen.

Um die Verbindung weiter zu identifizieren, wurde das Benzyl-derivat in derselben Weise hergestellt, wie es für den 2-Chinolon-3-methyl-thioäther beschrieben worden ist, wobei weisse Nadeln erhalten worden sind, die bei 294° schmelzen und mit dem beschriebenen Sulphydryl-chinolon-benzyläther identisch sind.

12,16 mgr Subst. gaben 5,64 cm³ N₂ (21°, 719 mm)

C₁₆H₁₃ONS Ber. N 5,24% Gef. N 5,10%

2,4-Dinitrobenzal-N-äthyl-rhodanin (Formel XI).

1,2 gr Dinitrobenzaldehyd wurden mit 1 gr Äthyl-rhodanin in sehr wenig Eisessig gelöst und die Lösung am Rückflusskühler während zwei Stunden gekocht. Beim Erkalten krystallisierte das Kondensationsprodukt direkt aus. Die Verbindung ist in den meisten organischen Lösungsmitteln sehr leicht löslich, unlöslich in Wasser, Alkalien und

Ligroin. Sie kann aus sehr wenig Eisessig umkrystallisiert werden, wobei man schöne rot-braun gefärbte, feine Nadeln erhält, die bei 133° schmelzen.

| | | |
|--|---|---------------------------|
| 6,77 mgr Subst. gaben | 10,48 mgr CO ₂ und | 1,79 mgr H ₂ O |
| 8,75 mgr Subst. gaben | 9,56 cm ³ N ₂ (21°, 728 mm) | |
| C ₁₂ H ₉ O ₅ N ₃ S ₂ Ber. | C 42,47 | H 2,65 N 12,38% |
| Gef. „ | 42,22 | „ 2,95 „ 12,15% |

2,4-Diaminobenzal-N-äthyl-rhodanin (Formel XII).

Eine heisse alkoholische Lösung von 2,4-Dinitrobenzal-äthyl-rhodanin wird in eine mit Ammoniak versetzte siedendheisse Lösung von 18 Teilen Ferrosulfat gegossen. Die dunkle Lösung wird während etwa 10 Minuten auf dem Wasserbade stehengelassen und nach dem Erkalten das Gemisch abgesaugt. Das Reduktionsprodukt bleibt mit dem Eisenoxyniederschlag auf dem Filter zusammen. Die feste schwarze Masse wird am Rückflusskühler mit viel Alkohol ausgekocht und abfiltriert. Beim Versetzen des Filtrates mit Wasser fällt das Reduktionsprodukt als roter Niederschlag aus. Es ist in Wasser unlöslich, löslich aber in Alkohol und Eisessig. Aus letzterem umkrystallisiert, erhält man die Verbindung in schönen, tief rot-violett gefärbten mikroskopischen Prismen. Smp. 223°.

| | | |
|---|---|---------------------------|
| 7,98 mgr Subst. gaben | 15,03 mgr CO ₂ und | 3,85 mgr H ₂ O |
| 7,20 mgr Subst. gaben | 9,75 cm ³ N ₂ (21°, 707 mm) | |
| C ₁₂ H ₁₃ ON ₃ S ₂ Ber. | C 51,01 | H 4,65 N 15,05% |
| Gef. „ | 51,37 | „ 5,30 „ 14,63% |

2,4-Diacetyl-diaminobenzal-N-äthyl-rhodanin.

Die Diaminverbindung wurde mit Essigsäure-anhydrid während zwei Stunden gekocht und die Lösung erkalten gelassen. Die Verbindung fällt dabei direkt aus, der Niederschlag kann durch Versetzen des Gemisches mit Wasser noch vermehrt werden. Aus Eisessig umkrystallisiert, erhält man das Diacetylderivat als gelb-braun gefärbtes, mikrokrySTALLINISCHES Pulver, das bei 272° schmilzt und in Alkohol ziemlich leicht löslich ist. Die Analyse ergab, dass zwei Aminogruppen acetyliert worden sind.

| | | |
|---|---|---------------------------|
| 8,93 mgr Subst. gaben | 17,44 mgr CO ₂ und | 3,39 mgr H ₂ O |
| 6,68 mgr Subst. gaben | 6,84 cm ³ N ₂ (18°, 722 mm) | |
| C ₁₆ H ₁₇ O ₃ N ₃ S ₂ Ber. | C 52,89 | H 4,40 N 11,57% |
| Gef. „ | 53,35 | „ 4,24 „ 11,41% |

Zürich, Chemisches Laboratorium der Universität.

Mikromethoden zur Bestimmung von Natrium

von Ernst Tschopp.

(12. X. 25.)

In der vor wenigen Jahren begonnenen Aera der mikrochemischen Bestimmungen hat man auch dem Natrium seine Aufmerksamkeit zugewandt, und es sind deshalb auch einige Bestimmungsmethoden, namentlich für das Blut, in der Literatur bekannt gegeben worden.

Kramer und *Tisdall*¹⁾ fällen das Natriumion direkt im Serum oder im vom Eiweiss befreiten Blutfiltrat mit Kaliumpyroantimoniat als Natriumpyroantimoniat und bringen es nach dem Waschen mit 30-proz. Alkohol zur Wägung.

Dr. *H. Müller*²⁾ hat in unserem Laboratorium eine titrimetrische Bestimmung ausgearbeitet, nach der das Natriumion als Pyroantimoniat gefällt und das Antimoniat jodometrisch bestimmt wird.

*Balint*³⁾ hat im Jahre 1924 die Müllersche Methode etwas modifiziert, indem er z. B. 50-proz. Alkohol statt 30-proz. als Waschflüssigkeit benützt.

Das Filtrieren, das bei dem *Kramer-Tisdall*'schen Verfahren der Natriumbestimmung im Serum stattfindet, dürfte die Misserfolge verschiedener Nachprüfer verschuldet haben. *Kramer* und *Gittleman*⁴⁾ haben es durch ein Titrationsverfahren umgangen, ähnlich dem von *Müller* und *Balint* beschriebenen.

Doisy und *Bell*⁵⁾ haben im Jahre 1921 die *Ball*'sche Makro-Wismut-cäsium-nitrit-Methode⁶⁾ modifiziert. Sie zerstören die organische Substanz mit einem Gemisch von konz. Schwefelsäure und konz. Salpetersäure; oder sie fällen das Eiweiss mit verd. Trichloressigsäure und oxydieren hernach das Filtrat mit konz. Salpetersäure. Das Natriumion wird dann als schwerlösliches Natrium-cäsium-wismut-nitrit, $6 \text{ NaNO}_2 \cdot 9 \text{ CsNO}_2 \cdot 5 \text{ Bi(NO}_2)_3$ gefällt, und in einer von Schwefelwasserstoff befreiten Leuchtgasatmosphäre 24—48 Stdn. in der Kälte stehen gelassen. Hernach wird filtriert, getrocknet und gewogen; oder in einer alkoholischen Tartratlösung aufgelöst, mit Sulfanilsäure und α -Naphtylamin in essigsaurer Lösung versetzt und im Kolorimeter mit einer gleichbehandelten Standardlösung verglichen. Bei einer dritten Methode oxydieren sie den Niederschlag mit einer gemessenen Menge von 0,1-n. Kaliumpermanganat.

¹⁾ J. Biolog. Chem. **46**, 467 (1921).

²⁾ Helv. **6**, 1152 (1923).

³⁾ Diss. Berlin 1924, und Bioch. Z. **150**, 145 (1924).

⁴⁾ J. Biolog. Chem. **62**, 353 (1924).

⁵⁾ J. Biolog. Chem. **45**, 313 (1921).

⁶⁾ Soc. **97**, 1408 (1910).

Nach den amerikanischen Autoren benötigt man für die Natriumbestimmung 5 cm³ Blut, Serum, Plasma etc. Mir standen in den seltensten Fällen 5 cm³ organische Flüssigkeit nur für die Natriumbestimmung zur Verfügung.

Aus diesem Grunde habe ich eine gravimetrische, eine kolorimetrische und eine titrimetrische Mikro- und Halbmikro-Methode zur Natriumbestimmung ausgearbeitet. Ich bin dabei für die gravimetrische und kolorimetrische Methode auch von einem anderen Prinzip ausgegangen, indem ich zwar ebenfalls mit dem *Ball'schen* Reagens das schwerlösliche Natrium-cäsium-wismut-nitrit fällte, in dem Niederschlag aber das Wismut quantitativ bestimmte; und zwar habe ich das Komplexsalz in verd. Salpetersäure gelöst und entweder dann das Wismut mit Schwefelwasserstoffwasser bei Gegenwart eines Schutzkolloids in kolloidales Wismutsulfid verwandelt und die entstehende Farbe verglichen, oder ich habe aus der salpetersauren Lösung das Wismut nach bekannten Methoden elektrolytisch abgeschieden.

Herstellung des Ball'schen Reagenses.

30 gr natriumfreies Kaliumnitrit (*Merck*) werden in einem 100 cm³ Kolben in etwa 60 cm³ dest. Wasser aufgelöst. Zu dieser Lösung von Kaliumnitrit wird eine salpetersaure Lösung, die 3 gr Wismutnitrat enthält, hinzugegeben. Sollte sich dabei ein Niederschlag bilden, so füge man sorgfältig verd. Salpetersäure hinzu, bis die Lösung wieder klar ist. Jetzt wird eine Cäsiumnitratlösung, die 1,6 gr CsNO₃ und 1 cm³ 2-n. Salpetersäure enthält, hinzugefügt, und dann auf 100 cm³ aufgefüllt. Die Lösung muss durchsichtig, klar und orangegelb sein. Waren die Reagenzien natriumhaltig, so bildet sich ein Niederschlag, der nach 24 Stunden abfiltriert werden muss. In einer *Mariotte'schen* Flasche lässt sich das Reagens in der Kälte (0°–2°) unter Paraffinum liquidum lange unzersetzt aufbewahren.

Erforderliche Lösungen.

1. Aceton, welches bei 0° aufbewahrt wird.
2. Eine mit Natrium-cäsium-wismut-nitrit gesättigte Aceton-Mannit-Lösung, die auf 100 cm³ Aceton 100 cm³ einer 2-proz. Mannitlösung enthält.

Für die Kolorimetrie:

1. 2-n. HNO₃.
2. 1-proz. Lösung von reinstem Gummi arabicum.
3. Frisch bereitetes Schwefelwasserstoffwasser.
4. Wismut-Standardlösung.

Für die Titrimetrie:

1. 0,1-n. Kaliumpermanganatlösung, die gegen die Lösung 2 eingestellt ist.
2. 0,1-n. Natriumoxalat (*Sörensen*), die 5 cm³ konz. Schwefelsäure im Liter enthält.
3. 20-proz. Schwefelsäure.

A. Halbmikromethode.

a) *Für Blut, Serum, Plasma, Exsudate, Transudate.*

Ausführung der gravimetrischen Bestimmung.

2 cm³ der zu untersuchenden Lösung kommen in ein graduiertes Kaliglas-Zentrifugierröhrchen, dazu 2 cm³ einer 20-proz. Trichlor-essigsäure und 6 cm³ dest. Wasser. Es wird gut umgeschüttelt, eine halbe Stunde gewartet, und hernach 10 Min. zentrifugiert. Die zu untersuchende Flüssigkeit ist jetzt von 2 auf 10 cm³, also 5-fach, verdünnt.

Statt dass man das Eiweiss mit Trichloressigsäure fällt, kann auch die Enteiweissung durch Filtration im Ultrafiltrationsapparat geschehen. 2 cm³ der eiweisshaltigen Flüssigkeit werden genau auf 10 cm³ mit dest. Wasser verdünnt und ultrafiltriert.

2 cm³ des klaren Zentrifugates, oder Ultrafiltrates (= 0,4 cm³ der zu untersuchenden Lösung) werden mit 2 Tropfen reiner konz. Salpetersäure versetzt, und in einem Jenaer Kaliglas-Zentrifugenröhrchen solange vorsichtig über der Sparflamme gekocht, bis alles Wasser verdampft ist und sich braune Dämpfe entwickeln. Man lässt abkühlen.

Anstellung der Reaktion: Zu der abgekühlten Lösung wird für je ein mgr des zu erwartenden Na· 3 cm³ des gut gekühlten Reagens hinzugefügt. Die Reaktionslösung wird, nachdem die Gläschen gut verschlossen sind, für 20 Stunden in den Eisschrank gestellt.

Das Auswaschen: Das Mikro-Glasfilter No. 12 G 3/5—7 wird in die Bohrung des Kautschukpfropfens eines Absaugekölbchen gebracht. Für die automatische Überführung des gelben grobkörnigen Niederschlages auf die poröse Filterschicht dient ein Heberrohr, welches U-förmig gebogen ist mit einem kurzen und einem längeren Schenkel. Der kurze Schenkel des Hebers ist durch die Bohrung eines Gummipfropfens, der in die obere Mündung des Mikrofilters passt, so hineingesteckt, dass ca. 1—1,5 cm davon frei ins Filter hineinragen. Man saugt nun mit der Pumpe den Niederschlag auf die Filterschicht. Um die letzten Spuren des Niederschlages auf das Filter zu bringen, spült man die Wandungen des Zentrifugenröhrchens mit dem Filtrat ab. In kürzester Zeit ist dann der Niederschlag auf die poröse Filterfläche gebracht.

Nach beendeter Filtration wird der Heber samt dem Kautschukstopfen aus dem Mikrofilter entfernt. Nachdem die Flüssigkeit ganz

abgesaugt worden ist, wird das Filter mit eiskalter Mannit-Aceton-Lösung bis zur Mündung gefüllt und sofort rasch abgesaugt; dies wird ein zweites und ein drittes Mal wiederholt.

Will man das Natriumion gravimetrisch bestimmen, so wird das vorher gewogene Mikrofilter bei 100° C 30 Min. lang getrocknet, und hernach, nach der Abkühlung, gewogen.

Berechnung: Das Gewicht des Niederschlages, multipliziert mit 0,03675, ergibt die Anzahl mgr Natrium in der zur Analyse gelangten Menge Flüssigkeit.

Ausführung der Kolorimetrie.

Kürthy und *H. Müller*¹⁾ haben in unserem Laboratorium eine kolorimetrische Methode zur Bestimmung des Wismutions ausgearbeitet.

Das nach obiger Vorschrift ausgewaschene Komplexsalz wird in etwas 2-n. Salpetersäure aufgelöst, indem man die Salpetersäure direkt in das Mikrofilter giesst. Man lässt in ein 100 cm³ Kölbchen abtropfen. Das Kölbchen wird genau bis zur Marke mit dest. Wasser aufgefüllt.

10 cm³ von dieser Lösung versetzt man in einem 25 cm³ Messkölbchen mit 5 cm³ 1-proz. reinster Gummi arabicum-Lösung und 10 cm³ gesättigtem Schwefelwasserstoffwasser. Die erzeugte Braunfärbung wird mit einer gleichbehandelten Wismut-Standardlösung im Kolorimeter verglichen.

Standardlösung: 7,5910 gr Bismutum metallic. puriss. (Pharmac. Helv. IV.) werden in etwa 50 cm³ konz. Salpetersäure aufgelöst, und mit dest. Wasser genau auf 1000 cm³ gebracht. 10 cm³ von dieser Stammlösung werden in einem 1000 cm³ Kolben genau bis zur Marke mit dest. Wasser aufgefüllt. 10 cm³ von der letzten Lösung enthalten 0,7591 mgr Bi⁺⁺⁺. Dieser Wismutgehalt entspricht genau 0,1 mgr Na⁺ der Komplexverbindung.

Berechnung: Die Berechnung gründet sich darauf, dass der Wismutgehalt der Standardlösung so gross ist, dass 10 cm³ davon 0,1 mgr Na⁺ der Komplexverbindung entsprechen. Zur Analyse sind 0,4 cm³ Flüssigkeit verwandt worden. Das aus dieser Flüssigkeitsmenge erhaltene Komplexsalz wurde auf 100 cm³ aufgefüllt und hiervon 10 cm³ (0,04 cm³ ursprüngliche Lösung) zur kolorimetrischen Analyse benutzt. Da die angewandte Flüssigkeitsmenge 0,04 cm³ betrug, so ergibt sich daraus der Na-Gehalt in 100 cm³ nach folgender Formel:

$$c = c_1 \cdot \frac{S_1}{S} \cdot 2500;$$

wobei $c_1 = 0,1$ und S_1 bzw. S die Schichtdicken der Test- bzw. Versuchslösung bedeuten, oder bei Kolorimereinstellung auf 20 mm

$$\frac{5000}{S} \text{ mgr Na}^+ \text{ in } 100 \text{ cm}^3.$$

¹⁾ Bioch. Z. **147**, 377 (1924); **149**, 235 (1924).

Ausführung der Titrimetrie.

Da die Titrimetrie für Reihenuntersuchungen viel weniger Zeit beansprucht, so habe ich diese Methode ebenfalls ausgearbeitet. Die Bestimmung ist sehr bequem, sie kann in jedem Laboratorium ausgeführt werden, wo nur immer eine Zentrifuge zur Verfügung steht.

Das Auswaschen: Nachdem die Reaktionslösung 20 Stdn. im Eisschrank gestanden hat, werden die Zentrifugiergläschen, nachdem die Innenwandung des Glases abgewischt worden ist, in die Zentrifuge gebracht und 5 Min. zentrifugiert. Die überstehende Lösung wird vorsichtig mit der Wasserstrahlluftpumpe (mit Hilfe einer Kapillare) abgesogen.

Man lässt nun vorsichtig, ohne den Niederschlag aufzurühren, 3 cm³ von der eiskalten Aceton-Mannit-Lösung zufließen (die Wandungen damit abspülen!) und zentrifugiert. Diese Operation wird dreimal wiederholt.

Jetzt fügt man einen Überschuss von 0,1-n. Kaliumpermanganatlösung (6 cm³) zu, darauf 1—2 cm³ der ungefähr 20-proz. Schwefelsäure und mischt gründlich mit Hilfe eines dünnen Glasstabes. Nun erwärmt man im Wasserbade (1—2 Min.) und gibt genügend von der 0,1-n. Natriumoxalatlösung hinzu, bis völlige Entfärbung eingetreten ist. Der Überschuss von Oxalat wird durch Titration mit 0,1-n. Kaliumpermanganatlösung bis zur Rosafarbe bestimmt.

Berechnung: Die Anzahl verbrauchter cm³ 0,1-n. Kaliumpermanganatlösung, multipliziert mit 0,23, ergibt die Anzahl mgr Natrium in der Zahl der zur Analyse gebrauchten cm³ Serum etc.

b) Für Urin, Galle, Stuhl, Milch, Organe (tierische und pflanzliche).

Die zu untersuchende Lösung oder Substanz (man nehme nur wenig in Angriff, z. B. 2 cm³ bzw. 2 gr) wird mit reinsten rauchender Salpetersäure (frei von Na) in einem Mikro-Kjeldahlglas auf einer Sparflamme gekocht, bis alle Säure verdampft ist. Man gibt zum Rückstand wenig dest. Wasser, worauf sich dieser klar und farblos lösen muss. Ist dies nicht der Fall, so gibt man nochmals Salpetersäure hinzu, und wiederholt die Prozedur.

Kamen stark eisen- und phosphorhaltige Organe zur Veraschung, so löse man die weisse Asche in etwas dest. Wasser und füge 1 Tropfen Methylorange und 4—5 Tropfen einer ca. 4-proz. Wismutnitratlösung hinzu. Unter Schütteln wird jetzt tropfenweise konz. Kaliumcarbonatlösung (frei von Na) hinzugesetzt, bis die Farbe umschlägt. Ferrihydroxyd und Phosphate fallen aus. Man fülle jetzt genau mit dest. Wasser bis zur Marke 10 cm³ auf.

2 cm³ der klaren Lösung, die leicht salpetersauer sein muss, werden mit der nötigen Menge des gut gekühlten Reagens in ein Kaliglas-Zentrifugerröhrchen zur Bestimmung des Na⁺ gebracht.

B. Mikromethode.

Für Blut, Serum, Plasma, Exsudate, Transudate.

0,5 cm³ werden in einem Jenaer Zentrifugenglas mit 0,5 cm³ 20-proz. Trichloressigsäure und 1,5 cm³ dest. Wasser versetzt. Man schüttele gut um und zentrifugiere nach einer halben Stunde.

1 cm³ des klaren Zentrifugates wird mit 1 Tropfen rauchender Salpetersäure in einem Jenaer Zentrifugenglas solange vorsichtig erwärmt, bis braune Dämpfe entstehen. Nach dem Erkalten gebe man das Reagens hinzu.

Hat man weniger als 0,5 cm³, so gebe man aus einer 0,1 cm³ bzw. 0,2 cm³ Mikropipette 0,1 (bzw. 0,2 cm³) der zu untersuchenden Flüssigkeit (Blut, Serum, Plasma, Exsudate, Transudate, Harn, Galle, Milch etc.) in ein Kaliglas-Zentrifugerröhrchen.

Nachdem noch 1 cm³ rauchender Salpetersäure (frei von Na⁺) hinzugefügt worden ist, wird sehr vorsichtig über der Sparflamme erhitzt, bis die Lösung klar und die Salpetersäure abgedampft ist. Nach dem Erkalten füge man 2—3 cm³ des gut gekühlten Reagens hinzu.

Die Bestimmung des Na⁺ geschieht am besten titrimetrisch, indem man statt mit 0,1-n. Kaliumpermanganat mit 0,02-n. Kaliumpermanganat titriert.

Berechnung: Die Anzahl cm³ 0,02-n. Kaliumpermanganat multipliziert mit 0,046 ergibt die Anzahl mgr Natrium in der Zahl der zur Analyse gebrauchten cm³.

Elektrolytische Natriumbestimmungsmethode.

Prinzip: Das Wismution des komplexen Natrium-cäsium-wismut-nitrits wird durch einen elektrischen Strom quantitativ an die Kathode niedergeschlagen, und kann so gravimetrisch bestimmt werden.

Das klare, vom Eiweiss befreite Filtrat, oder Ultrafiltrat (von 1 cm³ Blut, Serum, Plasma, Harn, Galle etc.), wird nach der Oxydation mit konz. Salpetersäure mit der nötigen Menge Reagens versetzt und nach 20-stündigem Stehen im Eisschrank im Mikro-Glasfilter No. 12 G 3/5—7 (*Schott & Gen.*) ausgewaschen.

Das nach Vorschrift ausgewaschene Komplexsalz wird in etwas verd. Salpetersäure aufgelöst, indem man die Salpetersäure direkt in das Mikrofilter gießt. Man lässt in eine passende Platinschale (oder Becherglas) abtropfen. Jetzt verdünne man mit dest. Wasser etwa auf 50 cm³ und erwärme bis nahe zum Sieden.

In die Platinschale, die gleichzeitig als stationäre Anode dient, wird eine rasch rotierende Netzkathode eingetaucht. Tourenzahl 800—1000. Man elektrolysiere bei ca. 0,1 Amp./dm², entsprechend ca. 2 Volt Badspannung. Nach beendigter Elektrolyse hebe man das Netz aus dem Elektrolyten und wasche es in dest. Wasser ab. Hierauf spüle man mit absol. Alkohol, trockne bei niedriger Temperatur über der Flamme und wäge nach 10 Minuten.

Berechnung: Das Gewicht des Wismuts, multipliziert mit 0,133, ergibt das Gewicht des Natriumions in der zur Analyse gelangten Menge Flüssigkeit.

Natriumbestimmung in abgewogenen Mengen $6 \text{ NaNO}_2 \cdot 9 \text{ CsNO}_2 \cdot 5 \text{ Bi(NO}_2)_3$.

| No. | Na-Komplexsalz in gr | gefunden in mgr | | | |
|-----|----------------------|-----------------|---------------|----------------|-----------|
| | | kolorimetrisch | titrimetrisch | elektrolytisch | berechnet |
| 1. | 0,0670 | 2,465 | — | — | 2,465 |
| 2. | 0,1174 | 4,320 | — | — | 4,317 |
| 3. | 0,1890 | 6,952 | — | — | 6,946 |
| 4. | 0,0077 | 0,290 | — | — | 0,283 |
| 5. | 0,0213 | 0,793 | — | — | 0,783 |
| 6. | 0,0716 | 2,640 | — | 2,640 | 2,632 |
| 7. | 0,0716 | 2,635 | 2,629 | 2,638 | 2,632 |
| 8. | 0,0242 | — | — | 0,891 | 0,889 |

Natriumbestimmung in einer NaNO_2 -Lösung von bekanntem Gehalt.

| No. | mgr Na als NaNO_2 abgew. | mgr Na gefunden | | | |
|-----|-----------------------------------|-----------------|----------------|---------------|----------------|
| | | gravimetrisch | kolorimetrisch | titrimetrisch | elektrolytisch |
| 1. | 2,465 | 2,460 | 2,465 | — | — |
| 2. | 2,632 | 2,621 | 2,631 | — | — |
| 3. | 2,632 | 2,605 | 2,614 | — | — |
| 4. | 2,632 | 2,640 | 2,635 | 2,629 | 2,638 |
| 5. | 2,632 | 2,630 | 2,640 | — | 2,640 |
| 6. | 0,536 ¹⁾ | — | — | 0,540 | — |
| 7. | 0,536 | — | — | 0,531 | — |
| 8. | 0,536 | — | — | 0,539 | — |

¹⁾ Nach der Müller'schen Methode fand ich 0,542, 0,543 und 0,529 mgr Natriumion. Wenn ich nach der Müller'schen Mikromethode den Natrium-pyroantimoniatnieder-schlag im Zentrifugengas beim Auswaschen nicht aufrührte, so bekam ich gute Werte. Da bei der jodometrischen Bestimmung der Luftsauerstoff eine Mehrausscheidung von Jod bedingt, so arbeite man bei der Titration rasch, vgl. W. Böttger: Kritische Bemerkungen zu einigen jodometrischen Bestimmungsmethoden, Z. angew. Ch. **38**, 795 (1925).

Natriumbestimmung aus organischen Flüssigkeiten:

| | cm ³ | gr Na in 100 cm ³ gefunden | | |
|---------------------|-----------------|---------------------------------------|---------------------|--------------------|
| | | gravi- metrisch | kolori- metrisch | titri- metrisch |
| Plasma | 1 | 0,4317 | 0,4320 | — |
| | 1 | 0,4323 | 0,4322 | — |
| Serum 1 | 0,4 | 0,4292 | 0,4251 | — |
| | 0,4 | — | — | 0,3201 |
| Serum 2 | 0,2 | — | — | 0,3212 |
| | 0,32 | — | — | 0,3261 |
| Galle | 0,5 | 0,2871 | 0,2887 | — |
| Galle 2 | 0,1 | 0,2855 | 0,2902 | — |
| Harn | 0,2 | — | — | 0,0483 |
| | 2,0 | — | — | 0,0486 |
| Hydrocele | 0,2 | — | — | 0,3243 |
| | 0,2 | — | — | 0,3188 |

Weitere neuere Natrium-Bestimmungsmethoden.

H. B. Faber and W. B. Stoddard, J. Ind. Eng. Chem. **12**, 576 (1920).

Blanchetière, Bl. [4] **33**, 807 (1923).

M. Richter-Quittner, Bioch. Z. **133**, 417 (1923).

F. Lebermann, Klin. Woch.-Schr. **3**, 2196 (1924).

Hoden-Russell, J. Lab. Clin. Med. **10** (1924).

Basel, Physiologisch-chemische Anstalt der Universität.

**Über die Destillation von Cellulose, Holz und ähnlichen Stoffen
unter Wasserstoffdruck mit Katalysatoren**

von Hans Eduard Fierz-David und Max Hannig

(17. X. 25.)

Amé Pictet und *Jean Sarasin* haben gezeigt, dass es möglich ist, Cellulose und Stärke im Vakuum zu destillieren, wobei das Lävoglucosan entsteht, ein Körper, welcher sich leicht zu einem sogenannten Dextrin polymerisiert¹⁾. Bei dieser Reaktion findet keinerlei Reduktion oder Oxydation statt und das erhaltene Destillationsprodukt hat die gleiche stöchiometrische Zusammensetzung wie das ursprüngliche Material, nämlich C₆H₁₀O₅.

Nun hat *Bergius* in zahlreichen Patenten gezeigt, dass es möglich ist, Kohle unter Wasserstoffdruck in Destillationsprodukte umzuwan-

¹⁾ Helv. **1**, 87, 226 (1918).

deln, die gegenüber der gewöhnlichen Destillation in bedeutend grösserer Menge auftreten, was technisch von grösster Bedeutung erscheint, weil dadurch der Weg gewiesen wird, um aus Kohle petroleumähnliche Ersatzprodukte zu erzeugen. Die *Bergius'schen* Arbeiten sind z. B. in *Friedländers* Patentsammlung eingehend beschrieben¹⁾, aber die Mitteilungen, welche wir aus der Technik erhielten, liessen es wünschenswert erscheinen, einmal diese nicht kontrollierten Behauptungen nachzuprüfen. Gleichzeitig sollte versucht werden, Cellulose und ähnliche Produkte dem sogenannten *Bergius-Verfahren* zu unterwerfen, in der Hoffnung, bei diesem verhältnismässig einfachen Falle Rückschlüsse auf die bedeutend verwickeltere Reaktion bei der Kohle zu ziehen. Zu diesem Zwecke haben wir als einfaches Beispiel zuerst die Cellulose gewählt und haben darauf auch das Fichtenholz und technisches Lignin²⁾ in den Kreis unserer Untersuchung gezogen.

Die technische Bedeutung derartiger Versuche wurde von *H. E. Fierz-David* in einem Vortrage in Southampton vor der British Association im September 1925 ausführlich behandelt und der Vortrag ist im Oktober-Hefte des Journal of the Society of Chemical Industry abgedruckt worden. Dagegen wurden die rein wissenschaftlichen Daten dort nicht erörtert und auch verschiedene Details unterdrückt.

Zu Destillationen unter hohen Drucken braucht es in erster Linie einen sehr kräftigen Gaskompressor, der es erlaubt, in ganz kurzer Zeit bedeutende Gasmengen zu bewältigen und zugleich den Druck sozusagen beliebig hoch zu steigern. Derartige Apparate sind nicht im Handel zu haben und wir möchten es nicht unterlassen, an dieser Stelle Herrn *August Weidmann* in Thalwil den aufrichtigsten Dank dafür auszusprechen, dass er den Bau eines solchen Gaskompressors durch die Schenkung von Fr. 15,000.— ermöglichte. Ferner danken wir der *Stiftung zur Förderung der schweizerischen Volkswirtschaft*, die uns in wiederholten Krediten zusammen ungefähr Fr. 12,000.— bewilligt hat. Der Apparat wurde von Herrn *Amsler* in Schaffhausen konstruiert und auf einen Druck von ca. 4000 Atm. berechnet. Man kann aber ohne Gefahr bis gegen 8000 Atm. gehen, was jedoch in unserer Versuchsreihe nie getan wurde. Dagegen soll hier erwähnt werden, dass wenn man Luft komprimiert, sich bei ca. 1500 Atm. immer, auch wenn man den Druck sehr langsam steigen lässt, das Schmieröl spontan entzündet, wobei gefährliche Explosionen entstehen können, die den Druck bis gegen 18,000 Atm. emporschnellen lassen.

Bei der Verwendung von Wasserstoff ist eine derartige Entzündung natürlich nicht zu befürchten, wohl aber zeigt es sich, dass Kohlenmonoxyd die Eisenteile sehr stark angreift, wenn auch nur Spuren von Wasser zugegen sind. Es bildet sich dabei Eisencarbonyl in bedeutender Menge, wobei der Apparat in kürzester Zeit undicht wird und stark

¹⁾ Siehe z. B. im Band XIV (1926), bei *Springer*, Berlin.

²⁾ Von *Tropsch*, siehe auch *Helv.* 6, 627 (1923). Wir sprechen der Firma *Prodor S. A.* in Genf unsern besten Dank aus für die kostenlose Überlassung des nötigen Ausgangsmaterials.

verrostet. Aber auch bei der Verwendung von Wasserstoff ist dafür zu sorgen, dass möglichst wenig Wasser zugegen sei, weil die geringen Mengen von Luft, die immer in die Kolben gelangen, genau wie Kohlenmonoxyd, starke Anfressungen bewirken. Es würde zu weit führen, hier den *Amsler'schen* Kompressor (siehe Tafel) genau zu beschreiben. Es soll nur erwähnt werden, dass er imstande ist, pro Sekunde ungefähr 1,5 Liter Gas bis auf 2000 Atm. zusammenzupressen, wozu ein Motor von 3 H.P. dient. Der erste Kolben des vierstufigen Apparates fasst 1,5 Liter, während der vierte nur noch 6 cm³ bewältigt. Es ist an jedem der vier Zylinder ein besonderes Manometer angebracht, welches erlaubt, den lokalen Druck genau zu messen. Für Drucke über 2000 Atm. dient ein mechanisches Manometer, welches *Amsler* besonders konstruierte und welches auf Hebelwirkung beruht, im Gegensatz zu den weniger leistungsfähigen Federmanometern. Damit bei den hohen Drucken die feingeschliffenen Kolben dicht halten, wird immer bei jedem Hub mit einer Hilfspumpe in eine obere Kerbe des Kolbens ein Tropfen Schmieröl eingepresst. Dadurch ist es möglich, ohne Störung sogar Wasserstoff ohne jeden Verlust bis zu 1800 Atm. zusammenzupressen. Die Trocknung der Gase erfolgte mit einem einfachen Trockenturm von 1 m Höhe und 30 cm Durchmesser. Er wurde unten mit Calciumchlorid in groben Stücken und oben mit Ätzkali gefüllt. Diese primitive Trocknung genügte vollkommen und war der Trocknung mit konz. Schwefelsäure überlegen, indem diese den Apparat in einem Falle stark schädigte, wohl weil feine Tröpfchen der Säure in den Kompressor gelangten. Die Abbildung gibt eine Ansicht des Apparates. Er wiegt ca. 1400 kg. Das obere Gefäß besteht aus Kanonenstahl von *Schneider-Creusot* und widersteht Drucken bis zu 10,000 Atm. ohne bleibende Deformation. Bei Explosionen, bei denen einmal der gemessene Druck gegen 16,000 Atm. stieg, wobei das Sicherheitsventil mit donnerähnlichem Krach in Stücke zerrissen wurde, zeigte sich eine dauernde Ausbuchtung von ca. 0,07 mm im Durchmesser des Rezipienten, aber beim Abdrücken auf 8000 Atm. mit Wasser war keine Schädigung des Rohres festzustellen. Dieses Sicherheitsventil, erfunden von *Amsler*, besteht aus einem angefeilten Stahlrohr, welches mit Wasser so abgedrückt wird, bis die angefeilte Stelle bei dem gewünschten Drucke sich auszubiegen beginnt. Bei ca. 50 Atm. mehr Druck zerreißt dieses Sicherheitsrohr, meist ohne in Stücke zu fliegen, aber es ist doch besser, ein Schutzblech aus ca. 4 cm dickem Stahl anzubringen, weil einmal in Schaffhausen ein wegfliegendes Stück den Experimentator beinahe getötet hätte. Die Fluggeschwindigkeit muss bei Drucken über 5000 Atm. ähnlich einem modernen Geschosse sein. Die Bruchstücke wogen ca. 50 gr.

Bei den nun zu beschreibenden Versuchen wurden niemals Drucke verwendet, die über 400 Atm. stiegen, weil bei diesen Drucken Eisen, welches auf 450° erwärmt ist, bereits an Festigkeit verliert.

Das zu destillierende Material wurde in kleine Zylinder von ca. 5 cm Durchmesser und 6 cm Höhe gepresst, und in ein *Mannesmann*-Rohr von ca. 1,2 m Länge (auch andere Längen wurden verwendet) eingefüllt.

Das auf dem Kompressor sichtbare Gefäß diente bei diesen Versuchen nur als „Puffer“ und der Destillationsapparat stand auf dem Boden. Er bestand aus einem *Hugershoff*-Verbrennungsofen, der mit Eisenfeile gefüllt war. Das Destillationsrohr ragte auf beiden Seiten ca. 25 cm aus dem Ofen. Die Abdichtung erfolgt mit Kupferringen, die mit Überwurfmuttern sehr fest an das geschliffene Rohr angepresst werden. Um die entstehenden Destillationsprodukte ablassen zu können, kann man bei Drucken über 100 Atm. nur Kegelventile brauchen, alle andern werden in kürzester Frist undicht. Die Kondensationsanlage bestand einfach aus einer grossen Zahl von leeren Flaschen (4—6 Stück à 2 Liter) und angeschlossen aus 10—15 grossen Glaswaschflaschen, die zuerst in Eiswasser (1—4) und darauf in Kohlendioxyd-Äther gestellt wurden. Eine derartige Kühlvorrichtung ermöglicht es, ungefähr 95% aller flüchtigen Destillationsprodukte zu gewinnen; sie ist jedoch nicht ideal und müsste eigentlich durch eine andere Apparatur ersetzt werden, bei welcher die entweichenden Gase im Kreislaufe geführt werden.

Details derartiger Versuche kann man in den beiden Dissertationen von *Joseph Weibel* und *Max Hannig* nachlesen (Zürich, 1923 und 1925).

Bekanntlich zersetzt sich Cellulose und Lignin bei Temperaturen von 240° exotherm, und es ist bei den Versuchen dafür Sorge zu tragen, dass keine Überhitzungen eintreten. Es wurden immer 500 gr Material auf einmal destilliert und die chemischen und physikalischen Konstanten bestimmt. Die im experimentellen Teile gegebenen Daten sind der Dissertation von *Max Hannig* entnommen.

Wir fanden, dass ohne Katalysatoren die Destillation unter Wasserstoffdruck nicht anders verläuft als wie ohne Wasserstoff (Vers. I). Kupfer und Eisen hatten keinen bedeutenden Einfluss, obschon bei der Verwendung von Kupfer die Verflüchtigung der Cellulose bis zu 80% des Ausgangsmaterials getrieben werden konnte (Vers. III und IV).

Bei der Verwendung von Nickel zeigt es sich, dass unter ganz bestimmten Bedingungen alle Cellulose verflüchtigt wurde, wobei ein ganz heller, angenehm riechender Teer erhalten wurde (Vers. II). Je nach der Nickelmenge entsteht mehr oder weniger Rückstand, und wir fanden, dass man bis gegen 16% an Nickelhydroxyd gehen muss, um ein ganz günstiges Ergebnis zu bekommen. Herr Prof. *A. W. Nash* in Birmingham teilte mir mit, dass er mit nur 0,5—1% ebenfalls quantitative Resultate erzielte, aber seine Versuche sind noch nicht veröffentlicht.

Im ganzen wurden ca. 65 Versuche gemacht, u. a. auch mit Fichtenholzschliff (Vers. VI), bei welchem sich zeigte, dass auch in diesem Falle

fast quantitative Verflüchtigung eintritt; auch technisches Lignin gibt recht gute Resultate (Vers. VII).

Bei Kohle konnten wir dagegen keinen starken Einfluss des Wasserstoffdruckes bemerken und ein sicheres Urteil kann hier nicht ausgesprochen werden. (Siehe die Bemerkung von *H. E. Fierz* in seinem Vortrag in Southampton über den *Bergius*-Prozess.) Wir glauben aber nicht, dass der *Bergius*-Prozess in der heutigen Form technisch interessant ist.

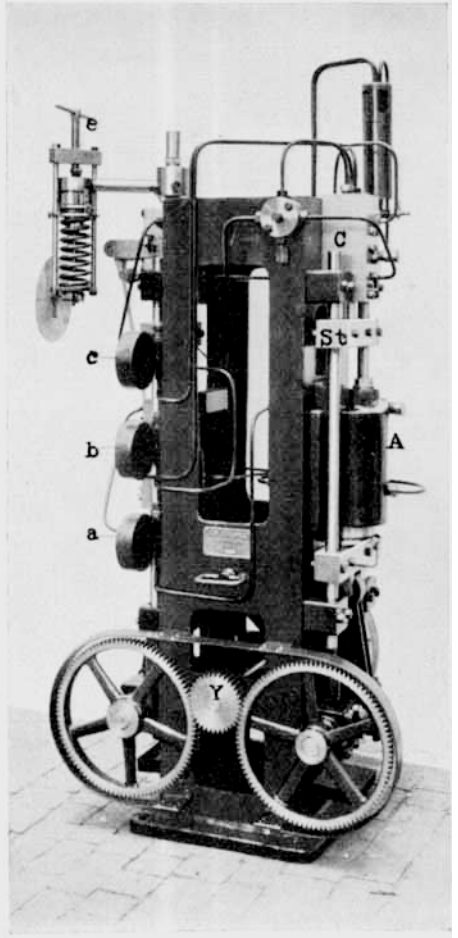
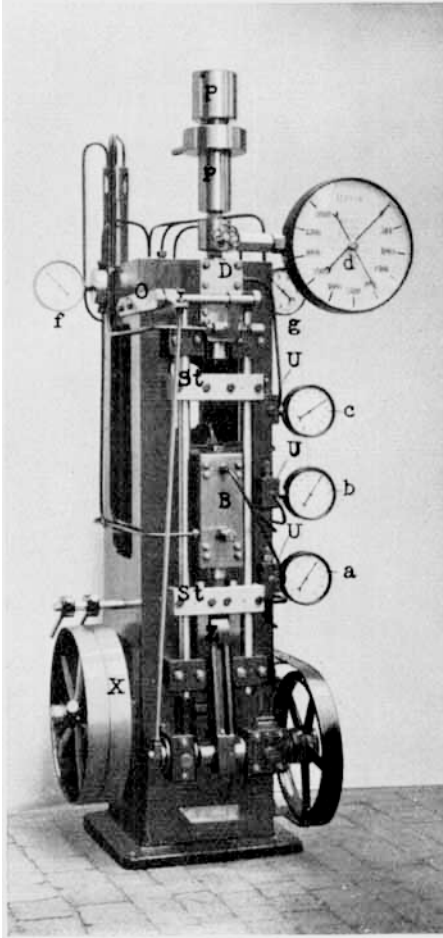
Aus den hinten aufgeführten Daten gehen verschiedene interessante Tatsachen hervor.

Es findet bei der Druckdestillation mit Wasserstoff und Nickel überraschenderweise keine oder nur eine ganz untergeordnete Reduktion statt. Übrigens sind auch die „Benzine“, welche bei der Behandlung der fetten Kohle nach dem *Bergius*-Verfahren erhalten werden, bekanntlich sehr ungesättigt, und eine Hydrierung tritt unserer Meinung nach gar nicht ein, vielmehr wird durch den Wasserstoff einfach eine Zersetzung der ersten Destillationsprodukte verhindert.

Die erhaltenen Destillationsprodukte müssen, sollen sie vor weitergehendem „K cracking“ bewahrt werden, möglichst rasch aus der Hitzezone entfernt werden. Dies geschieht durch Öffnen des Ablassventiles des Destillationsrohres und Nachpumpen von frischem Wasserstoff. Es wurden in der Sekunde jeweils ungefähr 300 cm³ reiner Wasserstoff nachgepumpt und die entweichenden Gase in einem genau kalibrierten Gasometer von über 3 m³ Inhalt aufgefangen. Die Gasanalysen wurden so genau als möglich ausgeführt und die erhaltenen Ergebnisse sollen im experimentellen Teile wiedergegeben werden, weil es wichtig erscheint, dass festgestellt werde, dass in der Tat keine Reduktion, oder mit andern Worten kein nennenswerter Verbrauch an Wasserstoff stattfindet. Dies ist in technischer Beziehung von grosser Bedeutung, weil damit festgestellt wird, dass es genügt, dass viel Wasserstoff bei der Destillation vorhanden sei, um bedeutend mehr Destillationsprodukte zu bekommen, ohne dass deswegen Wasserstoff verbraucht werde.

Die Zusammensetzung des erhaltenen Teeres bei gelungenen Versuchen unterscheidet sich sehr weitgehend vom gewöhnlichen Holzteer, wie man aus den Daten leicht ersehen kann (siehe experimenteller Teil). Der gewöhnliche Holzteer ist dick, dunkel und enthält viele feste Bestandteile. Die genaue Zusammensetzung des Holzteeres ist merkwürdigerweise nirgends irgendwie befriedigend angegeben. Auch *Ullmann* geht in seiner Enzyklopädie über diese Frage hinweg. Wohl heisst es, dass so und so viele Phenole vorhanden seien, und dass man diese oder jene Produkte gefunden habe. Die Ergebnisse unserer Destillationsversuche gaben die Veranlassung, einmal den Holzteer etwas genauer zu untersuchen. Wenn man von den festen Bestandteilen absieht, die sicher durch sekundäre Zersetzungen entstanden sind, so ist zu sagen, dass der noch einmal destillierte und aufgearbeitete Holzteer sehr ähn-

Der *Amsler*'sche Gaskompressor.



P = Proberaum
 d = Bourdonnmanometer
 e = Präzisionsmanometer
 O = Ölpumpen-Exzenter
 U = Überdruckventile

A-D = Kolben 1—4
 a - c = Gasmanometer
 f - g = Ölmanometer
 St = Hubgestänge
 X-Z = Antrieb, Übersetzung

lich den aus Holz und Cellulose erhaltenen Destillationsprodukten ist, und die von uns gefundenen Furane, die bis zu 40% im Destillate des Holzschliffes enthalten sind, finden sich ebenfalls im gewöhnlichen Holzteer. Man hat sie bis heute übersehen, weil man merkwürdigerweise bei der Aufarbeitung behufs wissenschaftlicher Untersuchung nicht bemerkt hat, dass bei der Reinigung mit konz. Schwefelsäure diese Furane einfach zerstört und weggelöst werden. Wir haben gegen 5 kg derartiger Furangemische aus officinellem Holzteer isoliert, welcher uns gratis von *Siegfried* in Zofingen zur Verfügung gestellt wurde. Die pharmakologische Prüfung dieser Fraktionen wird von Herrn Prof. *B. Bloch* in Zürich gegenwärtig vorgenommen.

Durch sorgfältige Fraktionierung des erhaltenen Teergemisches wurden alle Versuche möglichst genau aufgearbeitet. Es wurden neben den bekannten Verbindungen (siehe die Zusammenstellung weiter unten) erstens die homologen Furane in grösseren Mengen isoliert, wobei allerdings wegen der leichten Flüchtigkeit der einzelnen Fraktionen nur wenige vollkommen rein erhalten wurden. Dagegen haben wir u. a. ein Dioxy-cyclopentan isolieren können, welches sich in ziemlicher Menge in der wässrigen Lösung befand, neben den verschiedensten Alkoholen.

Nach unserer Meinung geht es nicht an, derartige gewaltsame Destillationen zur Konstitutionsaufklärung der Cellulose oder des Lignins herbeizuziehen, weil wir nicht wissen, welche Reaktionen bei der pyrogenen Zersetzung eintreten können. Wir erinnern daran, dass z. B. bei der Bildung des Cuprens aus Acetylen als Nebenprodukt ein Teer entsteht, welcher so kompliziert zusammengesetzt ist, dass es erstaunlich ist, wie er aus einer so einfachen Substanz wie $\text{CH}\equiv\text{CH}$ entstehen soll.

Zusammenfassung der erhaltenen Ergebnisse.

1. Bei der trockenen Destillation von Cellulose, Holz, Stärke oder Lignin unter Wasserstoffdruck bis zu 300 Atm. scheint der Wasserstoff keinen Einfluss auf den Gang der Destillation zu haben.

2. Nickeloxyd und Wasserstoff zusammen, resp. das zuerst entstehende feinverteilte Nickel (siehe die Ausführung der Versuche) bewirken, dass die obengenannten Substanzen fast quantitativ in flüssige und gasförmige Verbindungen übergeführt werden. Kupfer hat einen viel geringeren Einfluss, Eisen wirkt fast nicht, weil es erst reduziert wird, wenn die Hauptzersetzung der Verbindungen beendet ist.

3. Versuche, die mit verschiedenen Gaskohlen ausgeführt wurden, gaben ganz ungünstige Resultate; so dass auf deren Weiterverfolgung verzichtet wurde. Es wird auf die Dissertation von *Max Hannig* verwiesen.

4. Die wichtigsten Verbindungen, die bei der trockenen Destillation obengenannter organischen Substanzen erhalten werden, sind:

- a) Wasser;
- b) aromatische Phenole, meist Homologe des Xylenols, Guajacols etc.;
- c) flüchtige organische Säuren von der Ameisensäure bis zur Valeriansäure;
- d) zahlreiche o-Diketone;
- e) sehr wenig Ketone;
- f) zahlreiche Alkohole, darunter immer der Methylalkohol, der als sonst nicht auftretend bei Cellulose erklärt wird.
- g) ein cyclisches Glykol;
- h) viele homologe Furane;
- i) Gase, in erster Linie CO und CO₂.

Experimenteller Teil.

Druckdestillation der Cellulose.

Vorbehandlung des Materials.

Verschiedene missglückte Versuche zeigten, dass es für den Verlauf der Reaktion ausserordentlich wichtig ist, auf welche Art und Weise man den Katalysator mit der Substanz zusammenbringt. Beispielsweise erzielt man schlechtere Wirkung, wenn man das Nickelhydroxyd nur in dem losen Material niedergeschlagen hat, ohne dasselbe nachträglich auf eine dichtere Form zu bringen. Immer war das Versuchsergebnis bei sonst gleichen Bedingungen mit nachträglich gepresstem Material ein besseres als mit ungespresstem. Das beste Resultat liefert folgende Arbeitsweise:

Die für einen Versuch verwendete Menge, 500 gr Cellulose, wird in einem geräumigen Topf mit einer heissen Nickelsulfatlösung übergossen, gut durchgeknetet und fein zerrissen, dann mit einer ebenfalls heissen Lösung von Natronlauge in schwachem Überschuss gefällt. Nach abermaligem Durchkneten wird das Ganze auf eine grosse Eisennutsche gegossen und abgesaugt. Nachdem das zuerst ablaufende Filtrat, das noch geringe Mengen Nickelhydroxyd enthält, auf das Filter zurückgegossen ist, geht eine klare, farblose Lösung durch. Zuletzt wird mit heissem und dann mit kaltem Wasser gewaschen, bis das Filtrat mit Bariumchlorid keine Sulfatfällung mehr gibt. Die so imprägnierte Cellulose lässt sich leicht in Form eines festen Kuchens aus der Nutsche herausnehmen und wird bei ca. 80° im Vakuum getrocknet.

Das Pressen des Materials.

Um bessere Wirkung zu erreichen und vor allem um möglichst viel Material in den Reaktionsraum zu bringen, wird dieses durch Pressen auf eine dichte Form gebracht. Hierzu dient ein dickwandiger, beiderseitig offener Eisenzylinder von ca. 15 cm Länge. In diesen wird möglichst viel Material mit einem Hammer hineingestopft. Der volle Zylinder wird unter eine hydraulische Spindelpresse gestellt und ein von oben

eingeführter, genau passender Kolben bis auf einen Druck von 150—200 Atm. hineingepresst. Auf diese Weise werden Presszylinderchen erhalten von einem Durchmesser, der der lichten Weite des Reaktionsrohres entspricht. Das spezifische Gewicht schwankt zwischen 1,2 und 1,3.

a) Versuch ohne Katalysator.

Versuch I. 500 gr Cellulose werden in Form der oben beschriebenen Presszylinder in ein aus dünnem (0,5 mm) Eisenblech gewalztes, offennächtiges Rohr gebracht und dieses in das Druckrohr hineingeschoben. Die Blechhülse (von der Länge des Reaktionsgefäßes) hat den Zweck, die Druckrohrwandung vor schädlicher Einwirkung des Kohlenstoffes zu schützen; zudem gestattet sie ein bequemes Herausnehmen des Rückstandes. Die ganze Apparatur wird nun zusammengesetzt und die Luft mit Wasserstoff daraus verdrängt. Nachdem über Nacht auf 200 Atm. Druck gelassen wurde und sich dabei keine Undichtigkeiten zeigten, wird etwas abgeblasen und bei 140 Atm. Druck vorsichtig erhitzt. Die Temperatur steigt in einer halben Stunde auf 180°, nach 1½ Stunden auf 250°. Hier beginnt die exotherm verlaufende Zersetzung, was an dem raschen Steigen des Manometers leicht verfolgt werden kann. Der Druck steigt innerhalb 10 Minuten von 190 auf 254 Atm., die Temperatur beträgt jetzt 280°. Nun wird in die Kondensationsanlage abgeblasen. Zuerst kondensiert sich gelbbraune wässrige Flüssigkeit und nachfolgend wenige Tropfen eines braunen Öles. Von 300° an wird das Destillat immer mehr teerig und zuletzt gegen 400° resultiert ein schwarzer, zäher Dickteer. Während die Temperatur innerhalb ¼ Stunde von 280 auf 400° gesteigert wird, bleibt der Druck im Reaktionsrohr durch Nachpumpen von Wasserstoff immer zwischen 40 und 60 Atm. Der Versuch wird abgebrochen, da sich kein Destillat mehr bildet.

Ergebnis. Schon die rein äusserlichen Merkmale im Verlauf der Destillation lassen einige qualitative Schlüsse zu. Die Gase riechen brenzlich und stechend und reizen die Schleimhäute, sie unterscheiden sich darin nicht von gewöhnlichen Zersetzungsgasen. Auch der Teer gleicht in jeder Beziehung einem gewöhnlichen. Er ist reich an Aldehyden, was aus dem starken Reduktionsvermögen für ammoniakalische Silberlösung zu schliessen ist. Ein mit Anilinacetat befeuchtetes Filtrierpapier wird schon durch die Dämpfe des Teeres tief rot gefärbt, was auf die Anwesenheit von Furfurol hindeutet. Der wässrige Teil, der anfangs gelb bis braun ist, wird an der Luft rasch dunkler und trübe, was wiederum für die Anwesenheit unbeständiger Verbindungen, wie Aldehyde usw. spricht.

Die quantitativen Bestimmungen, wie sie bei allen Versuchen ausgeführt wurden, sind nachstehend zusammengestellt. Im wässrigen Destillat wurde durch Titration mit 0,1-n. Natronlauge direkt die Acidität bestimmt und ausgedrückt in Prozenten Essigsäure. Es wurden für diesen Zweck jeweils 5 cm³ des filtrierten wässrigen Teiles in einen Erlenmeyerkolben abpipettiert, mit der zehnfachen Menge destillierten Wassers verdünnt und nach Zugabe von einigen Tropfen Phenolphthalin titriert.

| | |
|---|-----------|
| Rückstand (Cellulosekohle) | 159,0 gr |
| Gesamtdestillat | 194,0 gr |
| Wässriges Destillat | 152,0 gr |
| Acidität desselben | 6,3 % |
| Teer | 38,0 gr |
| Leichtflüchtiger Teil (in CO ₂ -Äther kondensiert) . . | 4,0 gr |
| Gase und Verluste | 147,0 gr. |

Zusammensetzung des Teeres. Die Arbeitsweise zur Trennung des Teeres in seine Bestandteile ist bei dem Versuch mit Nickel beschrieben. In vorliegendem Falle war die Trennung schwierig, da sich bei der Behandlung mit Soda und Lauge zum Teil Emulsionen und Schmierien bildeten.

| | |
|--|---------|
| In Bisulfit löslich | 0,2 gr |
| Vorlauf | — |
| In Äther unlöslich | 5,0 gr |
| Säuren (z. T. in Äther unlöslich) | 5,2 gr |
| Phenole (z. T. in Äther unlöslich) | 7,6 gr |
| Neutralkörper | 15,5 gr |
| Verluste | 4,5 gr. |

Diese Resultate zeigen deutlich, dass der Wasserstoff allein, ohne Kontaksubstanz, nur wenig wirksam ist. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist in diesem Falle viel zu klein.

b) Versuch mit Nickel.

Bevor wir auf die einzelnen Versuche näher eintreten, soll an dieser Stelle vorerst die zu Grunde liegende Arbeitsmethode besprochen werden.

Das Beschicken der Apparatur geschieht in der schon geschilderten Weise. Für die katalytische Zersetzung ist es unumgänglich, dass die Kontaksubstanz als fein verteiltes Metall vorliegt. Um dies zu erreichen, wird die Temperatur so gehalten, dass das Nickelhydroxyd durch den Wasserstoff möglichst vollständig reduziert ist, bevor die Zersetzung der Substanz einsetzt. Der Vorgang kann durch Ablesen von Zeit, Temperatur und Druck genau kontrolliert werden. Der Druck steigt anfänglich ungefähr proportional der Temperatur bis zu dem Punkt, wo die Reduktion des Nickelhydroxyds einsetzt, hier beginnt das Manometer zu fallen, während die Temperatur weiter gesteigert wird. Das Ende der Reduktion erkennt man am Wendepunkt, da hier der Druck wieder zu steigen anfängt. Im Zersetzungspunkt der Substanz erfolgt die Drucksteigerung infolge von Gasentwicklung sehr rasch. Es wird nun mit dem Abblasen sogleich begonnen, um die Zersetzungsprodukte einer Veränderung zu entziehen, da sie bei längerer Berührung mit der heissen Wandung des Reaktionsgefässes zum Teil verkohlen würden. Der Reaktionsverlauf bis zum Moment des Abblasens kann durch die Temperatur-Druckkurve graphisch wiedergegeben werden.

Das gute Gelingen eines Versuches ist schon rein äusserlich leicht erkennbar. Das zuletzt aus dem Abblashahn austretende Destillat ist mehr ölig und nicht schwarz. Der ganze im ersten Kondensationsgefäss zurückgehaltene teerige Anteil schwimmt als gelbes bis braunes Öl auf dem wässerigen Destillat, während andernfalls der Teer als schwarze, zähe Masse am Boden sitzt. Der Geruch ist angenehm aromatisch, nicht brenzlich. Noch grösser ist der Unterschied bei den aus dem letzten Kondensationsgefäss austretenden Gasen, diese haben einen durchdringenden, chloroformähnlichen, süsslichen Geruch, zum Unterschied von gewöhnlichen Zersetzungsgasen, die brenzlich stechend riechen.

Das Aufarbeiten. Die Kondensate werden in einem graduierten Glaszylinder mit Hahn vereinigt. In den günstigsten Fällen befindet sich nach kurzem Stehen der ganze ölige Anteil als deutliche Schicht getrennt über dem wässerigen, so dass man die Mengenverhältnisse direkt ablesen kann. Bei weniger günstigen Versuchen bildet der wässrige Teil eine Zwischenschicht zwischen dem am Grunde sitzenden schweren Teer und dem schwimmenden leichteren.

Nach Ablassen der wässerigen Lösung wird der Teer mit der doppelten bis fünffachen Menge Äther geschüttelt, und die unlöslichen Bestandteile werden durch Filtration abgetrennt. Nun wird mit konz. Bisulfitlösung auf der Schüttelmaschine wiederholt behandelt, um die bisulfitlöslichen Verbindungen, hauptsächlich Ketone, abzuscheiden. Die weitere Zerlegung¹⁾ in Säuren, Phenole und Neutralkörper geschieht in gewöhnlicher Weise durch Ausschütteln mit verdünnter Sodalösung bezw. Natronlauge. Die in Wasser gelösten Produkte werden mit Äther extrahiert oder, wenn es sich um die Gewinnung neutraler, leichtflüchtiger, wasserlöslicher Verbindungen handelt, mit Pottasche ausgesalzen.

Die bereits erwähnte Aciditätsbestimmung ist bei allen Versuchen gleich durchgeführt und gibt interessante Vergleichsresultate bezüglich der Säurebildung bei verschiedenen Bedingungen. Destillationen mit viel Koksrückstand und minderwertigem Teer geben ein saureres wässriges Destillat als solche mit wenig Rückstand.

Versuch II. 500 gr Cellulose, 84 gr Ni(OH)₂. Anfangsdruck 100 Atm. Maximaler Druck 127 Atm. Beginn der Reduktion bei 173°. Beginn der Zersetzung bei 232° nach 5 Stunden. Ende der Destillation nach 6 Stunden. Druck während des Destillierens zwischen 80 und 100 Atm. Endtemperatur 450°.

Für die Kondensation wurden hier an die bestehende Anlage noch zwei weitere Kondensationsgefäße angeschlossen, die mit flüssiger Luft gekühlt waren. So verdichteten sich noch beträchtliche Mengen von niedrig siedenden Produkten, daneben aber sehr viel Kohlendioxyd, das störende Verstopfungen der Gefäße verursachte, so dass sich keinerlei Vorteile boten.

| | |
|---|----------|
| Brennbarer Rückstand (enthält 2,6% H) | 5,1 gr |
| Gesamtdestillat | 410,0 gr |
| Wässriges Destillat (Acidität 1,9%) | 256,0 gr |
| Teer (spezifisches Gewicht 1,019) | 168,0 gr |
| Leichtflüchtiger Teil | 54,6 gr |
| Asche, Gase und Verluste | 84,9 gr. |

Zusammensetzung des Teeres:

| | |
|-------------------------------|---------|
| In Bisulfit löslich | 8,2 gr |
| Vorlauf | 35,5 gr |
| In Äther unlöslich | — |
| Säuren | 9,3 gr |
| Phenole | 11,9 gr |
| Neutralkörper | 94,1 gr |
| Wasser und Verluste | 9,0 gr. |

¹⁾ *Staudinger*, Organische qualitative Analyse.

Aus den Resultaten geht hervor, dass neben der Menge des Katalysators der Druck eine ganz wesentliche Rolle spielt. Erhöhter Druck bei der Reduktion verkürzt die Reduktionszeit und setzt die Reduktionstemperatur etwas herab. Um eine möglichst vollständige Verflüchtigung und hochsiedende Produkte zu erhalten, darf auch während der Destillation der Druck eine untere Grenze nicht überschreiten.

Um über die Wirkung auch wesentlich höherer Drucke orientiert zu sein, wurden Versuche bei sehr hohen Drucken ausgeführt. Sie ergaben jedoch keine wesentlich besseren Resultate. Es machte hier Schwierigkeiten, die Destillation so zu leiten, dass die Zersetzungsprodukte rasch genug das Reaktionsrohr verlassen konnten. Ein grosser Teil zersetzte sich in demselben unter Abscheidung von Kohle. Hier hätte zweifellos die am Anfang beschriebene Kreislauf-Apparatur gute Dienste geleistet.

c) Versuche mit anderen Katalysatoren.

Eisen.

Versuch III. 500 gr Cellulose mit 122 gr Fe(OH)₃.

| Zeit | 0 | ¼ | ½ | 1 | 1½ | 2 | 2½ | 3 | 4 | 5 Stdn. |
|---------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|----------|
| Temperatur . | 18 | 80 | 120 | 142 | 165 | 180 | 200 | 226 | 240 | 275° |
| Druck | 265 | 278 | 291 | 298 | 305 | 310 | 318 | 326 | 329 | 409 Atm. |

Der Hauptnachteil des Ferrihydroxyds liegt in der schweren Reduzierbarkeit. Wie aus obigen Zahlenverhältnissen hervorgeht, ist es nicht möglich, das Hydroxyd zu reduzieren, bevor die Zersetzung beginnt. Der Druck steigt ziemlich genau proportional der Temperatur bis 240°, dann nimmt er infolge der beginnenden Zersetzung sehr rasch zu.

Die Versuchsergebnisse sind sehr schlecht.

| | |
|---|----------|
| Brennbarer Rückstand | 141,3 gr |
| Gesamtdestillat | 229,0 gr |
| Wässriges Destillat (Acidität 6,21 %) | 164,0 gr |
| Teer | 65,0 gr |
| Leichtflüchtiger Teil | 7,5 gr |
| Asche, Gase und Verluste | 129,7 gr |

Zusammensetzung des Teeres:

| | |
|--|----------|
| In Bisulfit löslich | 0,6 gr |
| Vorlauf | 3,2 gr |
| In Äther unlöslich | 8,0 gr |
| Säuren (z. T. in Äther unlöslich) | 6,9 gr |
| Phenole (ebenfalls z. T. in Äther unlöslich) | 6,2 gr |
| Neutralkörper | 30,1 gr |
| Wasser und Verluste | 10,0 gr. |

Äusserlich besteht hier gegenüber einer gewöhnlichen Destillation kein Unterschied, es gilt das Gleiche wie bei Versuch I.

Kupfer.

Versuch IV. 500 gr Cellulose mit 98 gr Cu(OH)₂. Anfangsdruck 200 Atm. Maximaler Druck 229 Atm. Beginn der Reduktion bei 162°. Beginn der Zersetzung bei 245° nach 3 Stunden. Ende der Destillation nach 4 Stunden. Druck während des Destillierens zwischen 50 und 80 Atm.

Das Ergebnis ist wenig besser als mit Eisen.

| | |
|--------------------------------|----------|
| Brennbarer Rückstand | 99,0 gr |
| Gesamtdestillat | 301,0 gr |
| Teer | 80,0 gr |

Der Teer aus diesem Versuch ist sehr dick und schwarz, er ist in dieser Beziehung schlechter als derjenige aus III.

Destillation anderer Stoffe.

Nachdem bei Cellulose die günstigsten Bedingungen für die vollständige Verflüchtigung ermittelt waren, wurden auch andere Stoffe, wie Holz, Lignin und Stärke in gleicher Weise behandelt.

1. Stärke.

Es ist vorauszusehen, dass diese bei der Destillation sich ähnlich verhält wie Cellulose, da sie letzterer sehr nahe steht. Dies trifft auch tatsächlich zu.

Aus technischen Gründen wird das Nickelhydroxyd trocken mit dem Stärkemehl vermischt, einfach durch einstündige Behandlung des Gemisches in der Kugelmühle. Die Substanz wird ungepresst in das Reaktionsrohr gebracht und durch zwei Stopfen aus Glaswolle festgehalten. Für eine Destillation werden 250 gr getrocknete Kartoffelstärke verwendet. Um einen direkten Vergleich zu haben, ist das Resultat auf 500 gr bezogen.

Versuch V. 500 gr Kartoffelstärke mit 90 gr Ni(OH)₂. Anfangsdruck 200 Atm. Maximaler Druck 246 Atm. Beginn der Zersetzung bei 157° nach 3 Stunden. Ende der Destillation nach 4 Stunden. Druck während des Abblasens anfangs 80 bis 100 Atm., am Ende 60 bis 80 Atm.

| | |
|--|----------|
| Brennbarer Rückstand | 7,8 gr |
| Gesamtdestillat | 417,0 gr |
| Wässriges Destillat (Acidität 3,45%) . . . | 252,0 gr |
| Teer (Spezifisches Gewicht 1,021) | 163,0 gr |
| Leichtflüchtiger Teil | 48,0 gr |
| Asche, Gase und Verluste | 75,2 gr. |

Zusammensetzung des Teeres:

| | |
|-------------------------------|---------|
| In Bisulfit löslich | 8,4 gr |
| Vorlauf | 31,5 gr |
| In Äther unlöslich | 1,0 gr |
| Säuren | 9,8 gr |
| Phenole | 10,4 gr |
| Neutralkörper | 94,9 gr |
| Wasser und Verluste | 7,0 gr |

Die Destillationsprodukte gleichen in jeder Beziehung denjenigen aus Cellulose. Die entsprechenden Teerbestandteile und die Gase zeigen den gleichen charakteristischen Geruch und gleiche Reaktionen. Auffallend ist auch die Übereinstimmung der Mengenverhältnisse.

2. *Lignin.*

Die Vermischung mit $\text{Ni}(\text{OH})_2$ sowie die Beschickung des Reaktionsrohres geschieht in gleicher Weise, wie für Stärke angegeben ist.

Versuch VI. 500 gr Lignin mit 90 gr $\text{Ni}(\text{OH})_2$. Anfangsdruck 200 Atm. Maximaler Druck 250 Atm. Beginn der Zersetzung bei 260° nach $3\frac{1}{2}$ Stunden, diese beginnt sehr langsam und ist erst bei 300° lebhafter. Ende der Destillation nach 5 Stunden. Druck während des Destillierens anfangs 80—100 Atm., gegen das Ende 50—70 Atm. Endtemperatur 460° .

| | |
|--|----------|
| Brennbarer Rückstand | 78,0 gr |
| Gesamtdestillat | 334,0 gr |
| Wässriges Destillat (Acidität 1,66%) | 251,0 gr |
| Teer (spezifisches Gewicht 1,044) | 89,0 gr |
| Leichtflüchtiger Teil | 12,0 gr |
| Asche, Gase und Verluste | 88,0 gr |

Zusammensetzung des Teeres:

| | |
|--|---------|
| In Bisulfit löslich | 3,1 gr |
| Vorlauf | 7,0 gr |
| In Äther unlöslich | 6,2 gr |
| Säuren (2,2 gr in Äther unlöslich) | 6,8 gr |
| Phenole | 39,0 gr |
| Neutralkörper | 21,5 gr |
| Wasser und Verluste | 5,4 gr |

Während bei Cellulose und Stärke oberhalb 350° sozusagen kein Destillat mehr übergeht, ist dies bei Lignin noch in hohem Masse der Fall, die Hälfte bis ein Drittel des teerigen Destillates bildet sich erst oberhalb 350° . Der Teer ist dick und dunkel gefärbt und hat einen durchdringenden Kreosotgeruch. Die Gase riechen charakteristisch, an Spiritus erinnernd, jedoch nicht gleich wie Cellulose-Destillationsgase. Bemerkenswert ist die grosse Menge an Phenolen, die hier erhalten wird. Ihr Geruch ist intensiv kreosotähnlich. Der Neutralkörper ist ein gelbbraunes, fast geruchloses Öl.

Versuch VII. 500 gr Holzschliff mit 81 gr $\text{Ni}(\text{OH})_2$. Der Holzschliff in Blattform wird mit heisser Nickelsulfatlösung in einem kleinen „Holländer“ zu einem homogenen Brei verrührt und mit der berechneten Menge verdünnter Natronlauge das Nickelhydroxyd darin gefällt. Die weitere Aufarbeitung geschieht gleich wie bei Cellulose.

Anfangsdruck 200 Atm. Maximaler Druck 237 Atm. Beginn der Zersetzung bei 240° nach 3 Stunden. Ende der Destillation nach 4 Stunden. Destillationsdruck anfangs 90—100, gegen das Ende 60—70 Atm. Endtemperatur 450° .

| | |
|---|----------|
| Brennbarer Rückstand (z. T. verkohltes Destillat) | 18,0 gr |
| Gesamtdestillat | 401,0 gr |
| Wässriges Destillat (Acidität 2,10%) | 272,5 gr |
| Teer (spezifisches Gewicht 1,030) | 128,5 gr |
| Leichtflüchtiger Teil | 29,0 gr |
| Asche, Gase und Verluste | 81,0 gr |

Zusammensetzung des Teeres:

| | |
|-------------------------------|---------|
| In Bisulfit löslich | 8,5 gr |
| Vorlauf | 16,9 gr |
| In Äther unlöslich | 9,7 gr |
| Säuren | 7,7 gr |
| Phenole | 30,8 gr |
| Neutralkörper | 47,1 gr |
| Wasser und Verluste | 8,0 gr |

Die Destillation verläuft ähnlich wie bei Cellulose. Oberhalb 360° bildet sich fast kein Destillat mehr. Der Teer ist etwas dickflüssiger und schwerer als derjenige aus Cellulose, was durch den höheren Gehalt an Phenolen bedingt ist. Wie aus den Zahlen ersichtlich ist, nimmt das Destillat in seiner Zusammensetzung gegenüber Cellulose- und Ligninteer eine Zwischenstellung ein, am deutlichsten ist dies am Phenolgehalt erkennbar. Während die Cellulose nur sehr wenig Phenole liefert, ist dies bei Lignin in überwiegendem Masse der Fall. Der Holzteer und noch mehr die Phenole weisen ebenfalls den charakteristischen Kreosotgeruch auf, der besonders den Lignin-phenolen eigen ist. Im übrigen ist der Geruch des Teeres ganz verschieden von demjenigen des gewöhnlichen Holzteeres, dessen typischer Geruch wohl bekannt ist. Die Gase lehnen sich in ihrem Verhalten an diejenigen aus Cellulose an.

Anschliessend sei noch kurz ein Versuch mit *Steinkohle* erwähnt. Es würde hierzu eine Gaskohlé von folgender Zusammensetzung verwendet:

Wasser 3,2%, Asche 12,7%, Koks 65,0%.

Versuch VIII. 500 gr Steinkohle werden fein pulverisiert und mit 125 gr Nickelhydroxyd trocken vermischt. Anfangsdruck 300 Atm., maximaler Druck 346 Atm. Beginn der Reduktion des Nickelhydroxydes bei 145°. Beginn der Zersetzung bei 260° (Druckzunahme langsam) nach 3½ Stunden. Es wird intermittierend abgeblasen, die Temperatur steigt in 2 Stunden auf 560°, während der Druck immer über 120 Atm. bleibt.

Das Ergebnis ist ein unerwartet schlechtes, indem der Koksrückstand den oben angegebenen Wert nicht unterschreitet. Die Ursache ist wohl im Zusammenbacken des Materials zu suchen, da dadurch das Nickel vorzeitig unwirksam wird und der Wasserstoff keinen Zutritt mehr hat, dann mag sich wohl auch die schädliche Wirkung des Schwefelgehaltes bemerkbar machen.

Koks 320,0 gr, Gesamtdestillat 134,0 gr, Teer 39,0 gr

Der Teer hat das Aussehen eines gewöhnlichen Urteeres, er ist nicht näher untersucht.

Das Resultat dieses Versuches, der unter sehr extremen Bedingungen durchgeführt wurde, bestärkt uns in der Auffassung, dass es bis heute kaum gelungen sein dürfte, Steinkohle quantitativ in brauchbare, flüchtige, flüssige Produkte überzuführen.

Technische Bemerkungen.

Die Durchführung der Versuche stiess auf verschiedene Schwierigkeiten. Die grössten Störungen bestanden in plötzlichem Undichtwerden der Apparatur, oder Versagen der Ventile am Kompressor. Es zeigte sich, dass es für den störungsfreien Gang der Maschine unerlässlich ist, die Gase vor dem Eintritt in dieselbe absolut zu trocknen. Dies wird erreicht durch Vorschalten eines Trockenturmes von 20 cm Durchmesser und 1 m Höhe, dessen Füllung aus drei Teilen Calciumchlorid und ein Teil Ätzkali besteht. Zur Kontrolle des Gasstromes ist vor denselben noch ein doppelt wirkendes Waschflaschenpaar mit 50-proz. Kalilauge vorgeschaltet. Wenn die Gase nicht getrocknet werden, so emulgiert sich die im Kompressor abgeschiedene Feuchtigkeit mit dem Schmieröl und zerstört die Ventile.

Als Material für Dichtungen hat sich am besten Kupfer bewährt. Aluminium und noch mehr Blei halten nur geringere Drucke aus. Bei ganz hohen Drucken, über 400 Atm., hält gewöhnlich auch eine Kupferdichtung nicht mehr, besonders dann nicht, wenn sie nicht in einer Nute eingelassen ist. Die sicherste Gewähr für Dichtigkeit bei allen Drucken bietet die Konusdichtung, gehärteter, geschliffener Stahlkonus auf scharfkantig gedrehtem Rand aufgespresst. Das Gesagte wurde durch Versuche bis über 1500 Atm. bestätigt.

Analytischer Teil.

Gasanalytisches.

Vorerst wird es interessieren, ob und in welchem Masse bei dieser Art der Destillation eine Hydrierung stattfindet. Das einzige Mittel, quantitative Resultate zu erhalten, liegt hier in der Ermittlung des zur Hydrierung verbrauchten Wasserstoffes. Die eingeschlagene Arbeitsmethode ist folgende:

Der für einen Versuch verwendete, luftfreie Wasserstoff wird einem genau geeichten Gasometer entnommen und in die bei jedem Versuch auf Dichtigkeit geprüfte Apparatur gepumpt. Es wird der gesamte für den Versuch aufgewendete Wasserstoff gemessen. Dadurch, dass das letzte Kondensationsgefäß mit einem grossen Gasometer verbunden ist, kann die ganze auftretende Gasmenge aufgefangen und ebenfalls gemessen werden. Der zur Reduktion des Nickelhydroxyds verbrauchte Wasserstoff lässt sich aus einem „Blindversuch“ ermitteln. Durch die quantitative Analyse des aus dem Versuch erhaltenen Gases ergibt sich die Menge Wasserstoff, die ungebunden das Reaktionsrohr durchströmt, ihre Differenz zwischen der aufgewendeten Menge ist der gesamte gebundene Wasserstoff. Nach Abzug des zur Reduktion des Katalyten verbrauchten Gases resultiert ein Rest, welcher als der für die Hydrierung beanspruchte Teil angesehen werden kann.

Die Bestimmungen wurden nur bei den Versuchen V, VI und VII ausgeführt. Es wurde auch die Zusammensetzung der Zersetzungsgase in den verschiedenen Stadien der Destillation ermittelt durch jeweilige Probenahme direkt hinter dem letzten Kondensationsgefäß. Der Wasserstoff wurde in Abzug gebracht und der Rest als 100% gerechnet.

Die Gasanalyse wird nach der für Leuchtgas üblichen Methode ausgeführt. Kohlendioxyd wird nach *Orsat*¹⁾ durch Absorption in Kalilauge bestimmt. Die Ermittlung von Kohlenoxyd, Methan, Äthan und Wasserstoff erfolgt durch partielle Verbrennung²⁾ über Kupferoxyd in einem Quarzrohr mit beiderseitig angeschmolzenen Kapillaren. Die Apparatur ist so zusammengesetzt, dass auf ähnliche Weise wie mit dem *Orsat*-Apparat gearbeitet werden kann. Vor dem Versuch werden Quarzrohr und Kapillarräume mit Stickstoff gefüllt. Wasserstoff und Kohlenoxyd oxydieren sich bei 200—240°, während Methan und Äthan bei Rotglut verbrannt werden. Äthan ergibt sich aus der doppelten Vo-

¹⁾ *Treadwell*, Quantitative Analyse, S. 683.

²⁾ *L. Ubbelohde und de Castro*, *J. Gasbel.* 1911. 810.

lumentzunahme nach der Verbrennung, da aus einer Molekel zwei Molekülen Kohlendioxyd entstehen.

Bestimmungen für Cellulose (II):

| | |
|---|-----------------|
| Wasserstoff verwendet | 445,3 l |
| Wasserstoff zur Reduktion des Ni(OH) ₂ | 22,7 l |
| | <u>422,6 l</u> |
| Unverbraucher Wasserstoff. | 380,4 l |
| Wasserstoff zur Hydrierung. | 42,2 l |
| Gesamt-Gas erhalten. | 440,4 l |
| Davon sind Wasserstoff | 380,4 l |
| Zersetzungsgase | 60,0 l (18° C). |

Zusammensetzung derselben:

| | |
|---|-------|
| CO ₂ | 51,4% |
| CO | 19,8% |
| CH ₄ | 27,8% |
| C ₂ H ₆ | 1,0% |

Analyse von Gasproben aus dem Verlauf der Destillation (II):

| | 248 | 284 | 326 | 393° C |
|-------------------------------|------|------|------|--------|
| CO ₂ | 89,4 | 81,0 | 81,0 | 32,8% |
| CO | 2,3 | 5,1 | 45,3 | 27,7% |
| CH ₄ | 8,3 | 13,9 | 13,1 | 38,4% |
| C ₂ H ₆ | — | — | 0,6 | 1,1% |

Kartoffelstärke (V):

| | |
|---|-----------------|
| Wasserstoff verwendet | 487,0 l |
| Wasserstoff zur Reduktion des Ni(OH) ₂ | 24,6 l |
| | <u>462,4 l</u> |
| Unverbraucher Wasserstoff | 425,5 l |
| Wasserstoff zur Hydrierung. | 36,9 l |
| Gesamt-Gas erhalten. | 480,0 l |
| Davon sind Wasserstoff | 425,5 l |
| Zersetzungsgase | 54,5 l (18° C). |

Zusammensetzung derselben:

| | |
|---------------------------|-------|
| CO ₂ | 68,1% |
| CO | 15,1% |
| CH ₄ | 16,8% |

Lignin (VI):

| | |
|---|-----------------|
| Wasserstoff verwendet | 558,3 l |
| Wasserstoff zur Reduktion des Ni(OH) ₂ | 24,6 l |
| | <u>533,7 l</u> |
| Unverbraucher Wasserstoff. | 483,6 l |
| Wasserstoff zur Hydrierung. | 50,1 l |
| Gesamt-Gas erhalten. | 567,2 l |
| Davon sind Wasserstoff | 483,6 l |
| Zersetzungsgase | 83,6 l (18° C). |

Zusammensetzung derselben:

| | |
|---|-------|
| CO ₂ | 17,5% |
| CO | 12,5% |
| CH ₄ | 65,0% |
| C ₂ H ₆ | 5,0% |

Holzschliff (VII):

| | |
|---|-----------------|
| Wasserstoff verwendet | 475,6 l |
| Wasserstoff zur Reduktion des Ni(OH) ₂ | 22,2 l |
| | 453,4 l |
| Unverbrauchter Wasserstoff | 386,2 l |
| Wasserstoff zur Hydrierung. | 67,2 l |
| Gesamt-Gas erhalten | 455,4 l |
| Davon sind Wasserstoff | 386,2 l |
| | 29,2 l (18° C). |

Zusammensetzung derselben:

| | |
|---|-------|
| CO ₂ | 63,1% |
| CO | 10,6% |
| CH ₄ | 24,0% |
| C ₂ H ₆ | 2,3% |

Aus den Analysenergebnissen geht hervor, dass nur eine verhältnismässig geringe Hydrierung stattfindet. Die Zersetzungsgase unterscheiden sich in ihrer Zusammensetzung im wesentlichen nur durch den höheren Gehalt an Methan und Äthan.

Über den Verlauf der Gasbildung in den verschiedenen Stadien der Zersetzung gibt die für Cellulose aufgestellte Tabelle ein anschauliches Bild.

Die flüssigen Destillationsprodukte.

Die genauere Analyse der Destillate gäbe für sich allein Material zu einer umfangreichen Arbeit, wollte man alle Komponenten identifizieren. Hier kann es sich lediglich um die Feststellung des allgemeinen Charakters und um den Nachweis einiger wichtiger Verbindungen und Gruppen handeln. Eine vollständige Analyse würde auch eine grössere Menge Ausgangsmaterial erfordern. Zu den Untersuchungen wurden Cellulosedestillate verwendet.

Besonderes Interesse bieten die neutralen Bestandteile, da ihr Charakter in erster Linie von der Art der Zersetzung abhängt. Die Säuren und Phenole dagegen dürften qualitativ kaum verändert werden, es sind in der Hauptsache dieselben, die bei der gewöhnlichen trockenen Destillation entstehen, sie sind hier nicht näher untersucht.

Die Gesamtdestillate aus vier gleichen Versuchen werden vereinigt und dann in gewöhnlicher Weise aufgearbeitet.

Säuren. 50 gr werden in einem kleinen Widmer'schen Destillationskolben¹⁾ in Fraktionen zerlegt, bei gewöhnlichem Druck bis Sdp. 161°, dann im Vakuum bei 15 mm bis 182° C.

| Siedepunkt | bis 116 | bis 140 | bis 161 | 85—112 | bis 146 | bis 182° |
|---------------|---------|---------|---------|--------|---------|----------|
| Destillat . . | 4,6 | 4,0 | 6,6 | 10,2 | 5,1 | 4,4 gr |
| Rückstand . | 15 gr | | | | | |

¹⁾ G. Widmer, Diss. Zürich 1923.

Es sind in der Hauptsache die gewöhnlichen aliphatischen Säuren, als unterste die Essigsäure.

Phenole. 50 gr werden wie oben bei 15 mm destilliert.

| Siedepunkt. | bis 108 | bis 150 | bis 190° (beginnende Zersetzung) |
|---------------|---------|---------|----------------------------------|
| Destillat . . | 15,0 | 6,5 | 5,4 gr |
| Rückstand . | 23 gr | | |

Die erste Fraktion enthält Phenole und Kresole. Die Destillate sind gelb und färben sich an der Luft rasch dunkel.

Die neutralen Bestandteile.

Sie setzen sich zusammen aus dem mit „Neutralkörper“ bezeichneten, dem bisulfidlöslichen Teil und dem Vorlauf, der nur Spuren von Säure enthält, die mit Sodalösung entfernt werden.

Es folgt zunächst eine Siedeanalyse des neutralen Teiles. Die bisulfidlöslichen Produkte wurden vorher entfernt.

100 gr werden in einem gewöhnlichen Fraktionierkolben destilliert und fünf Fraktionen genommen, von diesen wird das spezifische Gewicht und die Verseifungszahl bestimmt.

| Siedepunkt . | 30—80 | bis 160 | 80—146 (14 mm) | bis 170 | bis 240° |
|---------------------------|--------|---------|----------------|---------|----------|
| Destillat . . . | 10,6 | 23,3 | 25,0 | 23,7 | 11,6 gr |
| D ¹⁵ | 0,8674 | 0,9163 | 0,9712 | 1,0357 | 1,0439 |
| Verseifungszahl | 35,00 | 29,18 | 17,77 | 9,35 | 6,28 |
| Rückstand . . | 5,8 gr | | | | |

Der Neutralkörper enthält also rund 60% an Produkten vom spezifischen Gewicht unter 1. Die erste Fraktion ist farblos und die übrigen sind gelb, die letzte ist dickflüssig und etwas dunkler gefärbt. Die Verseifungszahl ist niedrig, besonders bei den hochsiedenden Fraktionen. Ein sicherer Schluss bezüglich des Estergehaltes kann aus diesem Resultat nicht gezogen werden, da die alkoholische Kalilauge zum Teil zersetzend einwirkt. Die Destillate sind gegen die meisten Reagenzien sehr empfindlich. Permanganatlösung und Bromwasser werden augenblicklich entfärbt. Konz. Salzsäure bewirkt eine starke Bräunung und Trübung, in konz. Schwefelsäure sind die Produkte fast vollkommen mit brauner Farbe löslich, der geringe Rest, der besonders bei der ersten Fraktion eine wasserklare Schicht bildet, besteht aus petrolähnlich riechenden gesättigten Kohlenwasserstoffen. Die erste Fraktion enthält davon ca. 8%, mit zunehmendem Sdp. nimmt der Kohlenwasserstoffgehalt rasch ab. Alle Fraktionen, mit Ausnahme der letzten, zeigen mit Salzsäure auf dem Fichtenspan deutliche Grünfärbung, welche Reaktion für die Furane charakteristisch ist.

Der obere Heizwert des über 160° siedenden Produktes beträgt 9275 Cal., dies entspricht dem Wert eines normalen Teeröles.

Die Arbeitsmethode, die *Hans Tropsch*¹⁾ bei der Untersuchung des Lignin-teeres eingeschlagen hat, ist hier unbrauchbar. Er behandelt mit konz. Schwefelsäure, um die gesättigten Kohlenwasserstoffe zu isolieren. In vorliegendem Falle reagiert das Ganze mit der konz. Säure und die Kohlenwasserstoffe bilden nur einen verschwindend kleinen Rest, auch besteht die Möglichkeit, dass ein Teil derselben bei dieser Behandlung aus den ursprünglichen Körpern gebildet wird.

Die einfachste und beste Art, eine Trennung zu erzielen, besteht in einer sorgfältigen fraktionierten Destillation. Die von *G. Widmer* ausgearbeitete Methode leistet in solchen Fällen vorzügliche Dienste.

Es wurde genau die gleiche Anordnung für die Destillation benutzt, wie in der Originalarbeit²⁾ angegeben ist, nur mit dem Unterschied, dass der Destillierkolben entsprechend grösser gewählt wurde und die Heizung durch ein Ölbad erfolgte.

400 gr Neutralkörper, dem die bisulfidlöslichen Teile entzogen sind, werden mit einer Destillationsgeschwindigkeit von ca. 1 cm³ pro Minute fraktioniert.

| | | | | | | | |
|-------------|-----------|----------|---------|---------|----------|---------|------------------------|
| Siedepunkt | 25,5—33,5 | bis 52,5 | bis 53 | bis 68 | bis 83,5 | bis 97 | bis 108 ^o |
| Destillat . | 5 | 3 | 5 | 8 | 11,2 | 14,5 | 19,5 gr |
| Siedepunkt | bis 115 | bis 132 | bis 138 | bis 142 | bis 147 | bis 155 | bis 165,5 ^o |
| Destillat . | 21,2 | 10,8 | 4,5 | 11,5 | 8 | 9 | 12 gr |

Vakuum 12 mm:

| | | | | | | |
|-------------|---------|---------|----------|---------|----------------------|----------------------|
| Siedepunkt | 60—70 | bis 76 | bis 84,5 | bis 90 | bis 101 | bis 190 ^o |
| Destillat . | 8 | 20 | 11 | 26 | 23 | 25,2 gr |
| Siedepunkt | bis 119 | bis 123 | bis 135 | bis 143 | bis 152 ^o | |
| Destillat . | 13 | 11,5 | 18 | 21,6 | 18 gr | |

Nun wird in einem gewöhnlichen Vakuum-Destillierkolben bei 0,4 mm Druck weiterdestilliert. Bei höherem Druck würde zu starke Zersetzung eintreten.

| | | | | |
|---------------|---------|---------|---------|----------------------|
| Siedepunkt . | 130—148 | bis 175 | bis 190 | bis 225 ^o |
| Destillat . . | 5 | 17,5 | 18 | 7 gr |

Rückstand 16 gr, er erstarrt zu einer harten, spröden Masse.

Die ersten Fraktionen sind farblos, die nachfolgenden werden mit steigendem Sdp. gelb, die letzten sieben sind bräunlich und viel dickflüssiger als die vorhergehenden, die letzte ist vaselinartig. Bis Fraktion 101^o tritt überall der charakteristische, terpentinartige Geruch auf

¹⁾ Brennstoff-Chem. **3**, 321 (1922).

²⁾ *G. Widmer*, Fraktionierte Destillation kleiner Substanzmengen, Diss. Zürich 1923, S. 30.

und ebenso die Grünfärbung mit Salzsäure auf dem Fichtenspan, oberhalb verschwindet beides.

Es werden mit der gleichen Destillierkolonne nochmals kleinere Fraktionen genommen und ihre Elementarzusammensetzung, die Dichte und Brechung bestimmt.

Sdp. 25,5 — 33,5° (aus erster Destillation):

$$D^{15} = 0,8293 \quad n_D^{20} = 1,40016$$

$$C = 77,08\% \quad H = 11,52\% \quad O = 11,4\%$$

Der Geruch dieser Fraktion ist unangenehm betäubend. Die Reaktion mit Bromwasser ist stürmisch. Bei vorsichtiger Oxydation mit Permanganatlösung bildet sich neben wenig Essigsäure hauptsächlich Kohlendioxyd. Der mit Salzsäure befeuchtete Fichtenspan wird stark grün gefärbt, was hier eindeutig auf *Furan*¹⁾ (Sdp. 31,4°) hinweist. Die Fraktion enthält noch erhebliche Mengen Kohlenwasserstoffe, wodurch sich die zu niedrigen Werte bei der Dichte und dem Sauerstoffgehalt erklären.

Sdp. 66 — 68°:

$$D^{15} = 0,8313 \quad n_D^{20} = 1,41121$$

$$C = 76,56\% \quad H = 10,76\% \quad O = 12,68\%$$

Hier gilt das gleiche wie vorher. Die Oxydation liefert etwas mehr Essigsäure.

Sdp. 112 — 113°:

$$D^{15} = 0,8372 \quad n_D^{20} = 1,42630$$

$$C = 77,22\% \quad H = 11,9\% \quad O = 10,88\%$$

Die Oxydation ergibt neben Kohlendioxyd Buttersäure, am Geruch deutlich erkennbar, nachgewiesen durch das Calciumsalz, das beim Erwärmen ausfällt. Es liegt nahe, die Anwesenheit von Propylfuran $C_7H_{10}O$ anzunehmen. Der zu niedrige Sauerstoffgehalt ist lediglich durch die Anwesenheit von Kohlenwasserstoff bedingt. Aus allen Elementaranalysen geht mit Sicherheit hervor, dass nur ein Sauerstoff in der Molekel vorhanden sein kann, sie stimmen ohne Ausnahme am nächsten mit der Zusammensetzung von Furanen mit gesättigten Seitenketten überein, auch die Dichte und die Brechung sprechen dafür. Genau übereinstimmende Werte können nicht erhalten werden, da überall noch geringe Mengen von Kohlenwasserstoffen und anderen Verbindungen beigemengt sind.

Sdp. 139 — 140°:

$$D^{15} = 0,8593 \quad n_D^{20} = 1,43743$$

$$C = 75,59\% \quad H = 11,62\% \quad O = 12,79\%$$

Sdp. 164 — 165°:

$$D^{15} = 0,8812 \quad n_D^{20} = 1,45017$$

$$C = 76,96\% \quad H = 11,29\% \quad O = 11,75\%$$

¹⁾ *Beilstein*, 3. Aufl., III, S. 690; *Spl't*, III, S. 498; *B.* 13, 879 (1880).

Sdp. 73—74° (12 mm):

$$D^{15} = 0,9169 \quad n_D^{20} = 1,46305$$

$$C = 78,19\% \quad H = 10,96\% \quad O = 10,85\%$$

Berechnet für $C_9H_{14}O$ (Valerylfuran):

$$C = 78,20\% \quad H = 10,10\% \quad O = 11,60\%$$

Diese Fraktion bleibt an der Luft unverändert. Die bei der Oxydation erhaltenen Säuren riechen deutlich nach Valeriansäure und Capronsäure. Von 1 cm³ Säuren gehen 0,8 cm³ bis 210° über. Sdp.: Valeriansäure 186°, Capronsäure 205°.

Sdp. 87—87,5° (12 mm):

$$D^{15} = 0,9331 \quad n_D^{20} = 1,47344$$

$$C = 78,70\% \quad H = 10,63\% \quad O = 10,67\%$$

Berechnet für $C_{10}H_{16}O$:

$$C = 79,00\% \quad H = 10,40\% \quad O = 10,50\%$$

Die Oxydation ergibt neben wenig niederen Säuren ein oberhalb 210° unter Zersetzung siedendes talgartiges Produkt, das sich in Soda vollkommen löst. Bei 12 mm Druck ist bis 180° der grösste Teil destillierbar.

Sdp. 104—105° (12 mm):

$$D^{15} = 0,9524 \quad n_D^{20} = 1,48486$$

$$C = 73,32\% \quad H = 10,76\% \quad O = 15,92\%$$

Die Oxydation vermag hier keinen Aufschluss zu geben, es entstehen verschiedene Produkte.

Sdp. 140—141° (12 mm):

$$D^{15} = 0,9895 \quad n_D^{20} = 1,50850$$

$$C = 79,76\% \quad H = 9,94\% \quad O = 10,30\%$$

Sdp. 175—190° (0,4 mm):

$$D^{15} = 1,0399$$

$$C = 80,50\% \quad H = 9,16\% \quad O = 10,34\%$$

Besonders die unteren Fraktionen enthalten neben Kohlenwasserstoffen noch kleine Mengen von Alkoholen und Ketonen.

10 gr Substanz (Sdp. 70—76°) werden mit einer Lösung von zwei Teilen Semicarbazid und drei Teilen Natriumacetat versetzt, dann wird soviel ketonfreier Methylalkohol hinzugefügt, dass eine klare Lösung vorliegt. Nach zwei Tagen wird der Alkohol abgesaugt und Petroläther zugesetzt, um das unveränderte Öl aufzunehmen. Schon beim Absaugen des Alkohols scheidet sich etwas Semicarbazon ab. Es wird abfiltriert und aus Essigester umkrystallisiert. Smp. 155—162°. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol schmilzt es bei 168—170°, es ist nicht ganz rein. Vermutlich liegt ein Furan mit aliphatischer Keton-Seitenkette vor. Auch die oberen und unteren Fraktionen enthalten Spuren von Ketonen, ihre Semicarbazone haben alle einen Smp. der um 200° liegt, es kann sich also nicht um die gewöhnlichen bekannten Ketone handeln. Fraktion 83,5—97° liefert ein

Semicarbazon vom Smp. 257°, unlöslich in Benzol. Diacetyl Sdp. 87,8°. Semicarbazon Smp. 260°. Mischprobe 258—260°.

Alkohole wurden in verschiedenen Fraktionen in kleinen Mengen nachgewiesen. Zu diesem Zweck wurde eine Probe mit wenig 1, 3, 5-Dinitrobenzoyl-chlorid versetzt, und nachdem etwas Äther zugegeben war, gut durchgeschüttelt und das überschüssige Säurechlorid mit verd. Natronlauge entfernt. Auf diese einfache Art war es nicht möglich, den Dinitrosäure-ester zu erkennen, da er in geringer Menge neben den übrigen überwiegenden Produkten nicht krystallisierte. Die ätherische Lösung wurde mit wenig α -Naphthylamin versetzt, worauf sofort die schwer lösliche, lebhaft rote α -Naphthylaminverbindung des Esters sich krystallin abschied.

In Fraktion 70—76° wurde auf diese Weise Cyclohexanol (Sdp. 160,5°) nachgewiesen. 3,5-Dinitrobenzoyl-derivat Smp. 123—124°. Synthetisches Produkt Smp. 125°. Mischprobe Smp. 124°.

In der Fraktion 84,5—90° fanden sich geringe Mengen von Furfuralkohol (Sdp. 170°). 3,5-Dinitrobenzoyl-derivat Smp. 145—147°. Synthetisches Produkt Smp. 148°. Mischprobe Smp. 146—148°.

In Bisulfit lösliche Verbindungen.

Ein Teil derselben konnte durch Absaugen der unzersetzten Bisulfitlösung und Kondensation in Kohlendioxyd-Äther gewonnen werden. Zur Gewinnung des Restes wurde mit Pottasche zersetzt, und nachdem die tiefsiedenden Teile direkt abdestilliert waren, mit Äther extrahiert.

Der direkt aus dem unzersetzten Bisulfit erhaltene Teil beträgt ca. ein Viertel der gesamten Ketone. Davon werden 10 gr bei möglichst kleiner Destillationsgeschwindigkeit in vier Fraktionen zerlegt.

| | | | | |
|---------------|--------|--------|--------|------------------|
| Siedepunkt . | bis 58 | bis 78 | bis 82 | bis 95° |
| Destillat . . | 4 | 1,2 | 3,7 | 0,5 gr Rückstand |

Die erste Fraktion ist fast reines Aceton (Sdp. 56°). Semicarbazon Smp. 184—185°, nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Benzol-Toluol steigt der Smp. auf 186°. Derivat aus reinem Aceton Smp. 187°. Mischprobe 186—187°.

Die dritte Fraktion enthält hauptsächlich Methyl-äthyl-keton (Sdp. 81°), nach viermaligem Umkrystallisieren aus verd. Alkohol schmilzt das Semicarbazon bei 134,5—136°. Smp. des synthetischen Produktes 136°. Mischprobe 135—136°.

Von den aus der zweiten Abscheidung gewonnenen Ketonen wurden 33 gr zur Destillation genommen. Destillationsgeschwindigkeit ca. $\frac{1}{2}$ cm³ pro Minute.

| | | | | | | | | | |
|-------------|--------|--------|--------|--------|---------|---------|---------|----------------|---------|
| Siedepunkt | bis 58 | bis 77 | bis 83 | bis 92 | bis 108 | bis 127 | bis 132 | bis 51 (12 mm) | bis 56° |
| Destillat . | 1 | 6 | 5 | 4,2 | 2,3 | 1,8 | 5,5 | 2,4 | 3,3 gr |
| Rückstand | 1,5 gr | | | | | | | | |

Die ersten drei Fraktionen bestehen ebenfalls aus Aceton und Methyl-äthylketon. Die oberen Fraktionen sind nicht mehr mit Wasser mischbar. Fraktion 132 und ebenso 51 geben ein Semicarbazon vom Smp. 164—165° (wurde nicht identifiziert). Das Semicarbazon von Fraktion 56 schmilzt nach sechsmal. Umkrystallisieren aus verd. Alkohol bei 206—208°. Semicarbazon von Cyclopentanon Smp. 209—210°. Mischprobe Smp. 208—209°.

Wenn man die Bedingungen berücksichtigt, unter welchen die Destillation der Cellulose durchgeführt wurde, so darf angenommen werden, dass auch verschiedene Homologe der genannten Ketone zugegen sein müssen. Es soll hier genügen, die wichtigsten nachgewiesen zu haben.

Alkohole.

Aus dem wässrigen Destillat wurden erhebliche Mengen wasserlöslicher Produkte abgeschieden, die besonderes Interesse verdienen.

Zu diesem Zwecke werden 2 Liter wässrigen Destillates mit Pottasche gesättigt und aus einem gewöhnlichen Rundkolben ca. ½ Liter abdestilliert. Dieses Destillat wird wiederum mit Pottasche gesättigt, worauf sich die gelösten Verbindungen in farbloser Schicht über der Pottaschelösung ausscheiden. Nach dem Trocknen der Produkte mit wasserfreiem Natriumsulfat werden diese (99 gr) wie die Ketone fraktioniert.

| Siedepunkt | bis 70 | bis 77 | bis 83 | bis 87 | bis 147 | bis 160° |
|---------------|--------|--------|--------|--------|---------|----------|
| Destillat . . | 19 | 6 | 10,3 | 4,5 | 4 | 2,5 gr |

Fortsetzung unter 14 mm Druck:

| Siedepunkt . | 65—73 | bis 79,5 | bis 97 | bis 110° | |
|---------------|-------|----------|--------|----------|------------------|
| Destillat . . | 36 | 4,5 | 3,5 | 2,2 gr | Rückstand 5,5 gr |

Mit der gleichen Kolonne wird nochmals fraktioniert.

Sdp. 54—57°: 4,5 gr fast reines Aceton.

Sdp. 63—65°: 13,5 gr.

Derivat mit 1,3,5-Dinitrobenzoesäure-chlorid zweimal aus Benzol-Petroläther kryst. Smp. 104—105,5°. Derivat aus reinem Methylalkohol (Sdp. 64°) Smp. 106 bis 106,5°. Mischprobe 105—106°.

Sdp. 77—80°: 8,6 gr.

Derivat mit 1,3,5-Dinitrobenzoesäure-chlorid nach fünffmal. Umkrystallisieren. aus Petroläther Smp. 87—90°. Derivat aus reinem Äthylalkohol (Sdp. 78°) Smp. 92,5°. Mischprobe 88,5—90,5°.

Sdp. 80—83°: 5,5 gr.

Derivat mit 1,3,5-Dinitrobenzoesäure-chlorid aus Petroläther Smp. 96—100°. Derivat aus reinem Isopropylalkohol (Sdp. 82°) Smp. 114—115°. Mischprobe 99 bis 101°.

Dieses Resultat spricht für die Anwesenheit von Äthylalkohol neben Isopropylalkohol, die wegen ihrer geringen Siedepunktsdifferenz nicht

zu trennen sind. In allen Fraktionen sind kleine Mengen von Ketonen anwesend. Die nachfolgenden kleinen Fraktionen bis Sdp. 90° enthalten hauptsächlich Ketone. Smp. des Semicarbazons über 170°.

Die weiteren Fraktionen geben weder mit Semicarbazid, noch mit Säurechlorid nennenswerte Mengen Derivat, sie sind mit Wasser mischbar und geben bei der Oxydation mit Permanganatlösung Ketone, mit p-Nitro-phenylhydrazin deutlich nachweisbar, konz. Schwefelsäure und Salzsäure wirken kaum ein, ebensowenig Bromwasser.

Ein Körper vom Sdp. 70—73° ist in besonders grosser Menge anwesend (20 gr), er ist farblos und wasserlöslich, fast ohne Geruch.

Mittelfraktion Sdp. 72° (14 mm) 3 gr.

$$D^{15} = 1,0320 \quad n_D^{20} = 1,44977$$

$$C = 59,04\% \quad H = 10,34\% \quad O = 30,62\%$$

Berechnet für $C_5H_{10}O_2$:

$$C = 58,80\% \quad H = 9,80\% \quad O = 31,40\%$$

Der Körper ist nach dem Gefundenen als ein Dioxycyclopentan anzusprechen.

Die letzte Fraktion bis 110° (14 mm) ist in Wasser nicht mehr ganz löslich, sie ist schwach gelb. Die Fraktionen von 73—87° (14 mm) enthalten vermutlich Homologe, da sie ähnliche Dichten und Brechungs-werte aufweisen.

Zürich, chemisch-technisches Laboratorium
der Eidg. Techn. Hochschule, Oktober 1925.

Recherches

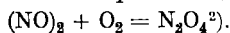
sur la compression et la décomposition de l'oxyde d'azote

par E. Briner, H. Biedermann et A. Rothen.

(19. X. 25.)

La connaissance de la compressibilité des gaz en général est déjà intéressante en elle-même; mais pour le gaz NO, elle revêt un supplément d'intérêt en raison des propriétés spéciales que présente ce composé. Les chimistes admettent que l'oxyde d'azote est une combinaison non saturée, car, que l'azote soit pris comme trivalent ou pentavalent, la formule NO comporte toujours des valences libres, au sens ordinaire attribué à ce mot. Au surplus, c'est à ce caractère non saturé que l'on rapporte la réactivité spéciale de l'oxyde d'azote vis-à-vis d'autres corps, tels que l'oxygène, le chlore, etc.

Mais ces valences libres devraient, semble-t-il, agir aussi entre les molécules d'oxyde d'azote, qui sont continuellement en présence les unes des autres, et favoriser la formation d'un polymère, par exemple $(\text{NO})_2$, comme on le constate pour le peroxyde NO_2 . L'existence d'un tel polymère expliquerait d'ailleurs très bien quelques-unes des particularités présentées par l'oxyde d'azote, notamment l'accélération de la vitesse de sa peroxydation par abaissement de la température, accélération qui fait exception à la règle générale¹). Il suffirait en effet pour cela d'admettre que seules les molécules polymérisées, dont le nombre augmente avec l'abaissement de température, s'oxydent selon :



De fait plusieurs auteurs ont déjà envisagé cette polymérisation qui lèverait du même coup les difficultés que l'on a rencontrées dans l'attribution à l'oxyde d'azote d'une structure électronique convenable. C'est ainsi que *Langmuir*, auquel on doit de si belles contributions à la théorie octétiale de l'affinité chimique, écrit toujours l'oxyde d'azote avec la formule doublée; car la formule simple ne satisfait pas à l'équation des octets.

Jusqu'à quel point est-on fondé à admettre une telle polymérisation? A la pression de 1 atm. et à la température de 0°, la densité de l'oxyde d'azote correspond à la formule NO , puisque *Philippe Guye* et *Davila*³), qui l'ont mesurée avec une très grande précision, en ont déduit, en s'appuyant sur les lois applicables à tous les gaz normaux, un poids atomique de l'azote parfaitement exact. Tout dernièrement, *T. Batuecas*⁴) est arrivé au même résultat, en se servant de cette densité et des valeurs des compressibilités de l'oxyde d'azote déterminées aux pressions inférieures à une atm.

Pensant à juste titre qu'une polymérisation si naturelle se manifesterait d'une manière plus nette par abaissement de température, *Dacomo* et *Victor Meyer*⁵) et beaucoup plus récemment *Adventowsky*⁶), ont étudié l'oxyde de l'azote à des températures inférieures à -80° et, contre leur attente, ils ont trouvé pour ce corps une densité parfaitement normale, comparée à celle de l'air à ces mêmes températures. Il restait encore comme éventualité une polymérisation trop faible pour

¹) Dans un travail récent (*E. Briner, W. Pfeiffer et G. Malet, J. chim. phys.* **21**, 25 (1924)), cette vitesse de peroxydation a été étudiée jusqu'à la température de l'air liquide et il a été établi qu'à la température de l'oxygène liquide, par exemple, la durée de demi-réaction est à peu près 60 fois plus faible qu'à la température ordinaire.

²) Une interprétation de ce genre, accompagnée d'une autre basée sur la formation d'un iso-peroxyde, est invoquée dans un mémoire récent (*R. L. Hasche et W. A. Patrick, Am. Soc.* **47**, 1214 (1925)) dont nous avons pris connaissance alors que ces recherches étaient déjà achevées.

³) C. r. **141**, 832 (1905).

⁴) *J. chim. phys.* **22**, 120 (1925).

⁵) *A.* **240**, 326 (1887).

⁶) *Bulletin de l'Académie des Sciences de Cracovie* **1909**, p. 742.

être appréciable à la pression ordinaire. Il convenait donc d'étudier l'oxyde d'azote à des pressions aussi élevées que possible, car la polymérisation en $(NO)_2$ doit, d'après la loi d'action des masses, augmenter à peu près proportionnellement à l'accroissement de pression.

La compressibilité des gaz à haute pression a fait l'objet de nombreuses recherches de la part des physiciens et des physico-chimistes; mais, lacune curieuse à relever, aucune de ces recherches n'a porté sur l'oxyde d'azote. Le problème posé était donc le suivant: mesurer exactement la compressibilité de l'oxyde d'azote à des températures aussi basses et à des pressions aussi élevées que possible, sans cependant dépasser les limites à partir desquelles la décomposition de ce corps¹⁾ pourrait occasionner des erreurs.

L'appareillage et les méthodes de travail, qui comportent certaines particularités, seront décrits ailleurs plus en détail; il suffira de mentionner ici que nous avons mesuré les compressibilités du gaz NO dans l'intervalle de température de -80° à $+10^{\circ}$, et jusqu'à la pression de 160 atm. Les nombreuses données ainsi recueillies ont servi à tracer

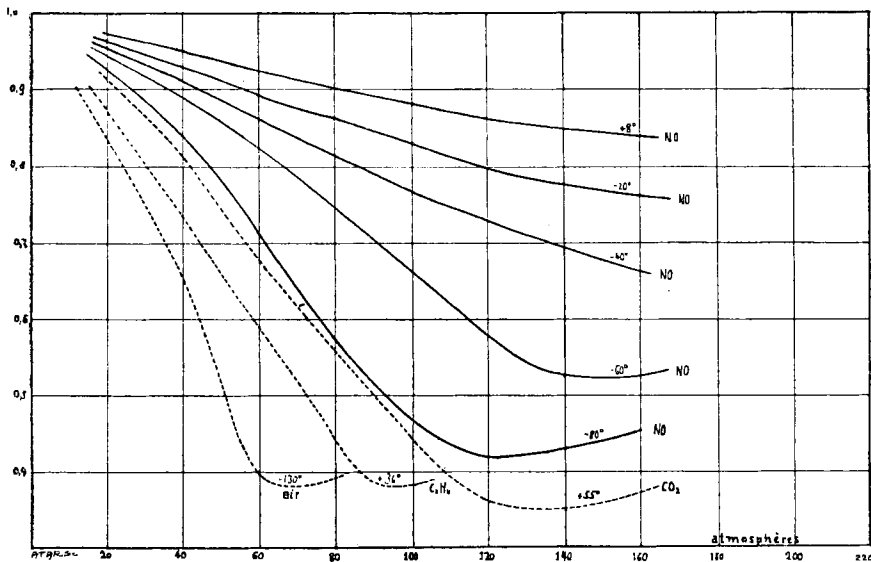


fig. 1

les isothermes $pv = f. \text{ de } p$ représentés sur le graphique (fig. 1). Pour plus de commodité dans l'interprétation de ce graphique, le produit pv a toujours été rapporté au produit $p_0 v_0$ égal à l'unité. Dans ce dernier, p_0 est la pression atmosphérique unité; v_0 le volume occupé par la masse gazeuse sous cette pression et à la température considérée. Dans ce graphique, on a relevé, à titre d'exemple, les valeurs contenues dans le tableau suivant:

¹⁾ Il sera question plus loin de cette décomposition.

| p | + 9,0° | - 20° | - 40° | - 60° | - 78,6° |
|-----|--------|--------|--------|--------|---------|
| 30 | 0,9625 | 0,9475 | 0,9365 | 0,9215 | 0,893 |
| 40 | 0,950 | 0,931 | 0,9135 | 0,891 | 0,779 |
| 50 | 0,938 | 0,9135 | 0,8895 | 0,8595 | 0,779 |
| 60 | 0,926 | 0,897 | 0,8645 | 0,8245 | 0,7095 |
| 70 | 0,9135 | 0,8805 | 0,8385 | 0,785 | 0,6420 |
| 80 | 0,9025 | 0,8635 | 0,8125 | 0,7645 | 0,5735 |
| 90 | 0,892 | 0,8455 | 0,789 | 0,7075 | 0,520 |
| 100 | 0,8815 | 0,8495 | 0,768 | 0,662 | 0,4755 |
| 110 | 0,862 | 0,8135 | 0,7475 | 0,617 | 0,441 |
| 120 | 0,862 | 0,800 | 0,727 | 0,576 | 0,419 |
| 130 | 0,8545 | 0,787 | 0,711 | 0,545 | 0,424 |
| 140 | 0,8545 | 0,776 | 0,692 | 0,528 | 0,4335 |
| 150 | 0,843 | 0,767 | 0,6745 | 0,518 | 0,4435 |
| 160 | 0,8375 | 0,758 | 0,659 | 0,524 | 0,4525 |

On remarquera notamment qu'à la température de -80° , le maximum est atteint à la pression de 130 atm. environ. Ainsi qu'on devait s'y attendre, l'allure de ces isothermes montre que l'oxyde d'azote est plus compressible qu'un gaz parfait, ce qui est le cas pour tous les gaz si la température est suffisamment basse. Pour apprécier, dès lors, la mesure dans laquelle l'oxyde d'azote serait anormalement compressible et marquerait une tendance à la polymérisation, il faut le comparer à d'autres gaz considérés comme normaux, c'est-à-dire non polymérisés. De plus, cette comparaison doit être faite à des températures correspondantes (égales fractions des températures critiques) auxquelles, d'après la loi des états correspondants, les fluides possèdent des propriétés comparables. Comme terme de comparaison, nous avons choisi l'air, l'acide carbonique et l'éthylène, gaz admis comme ne donnant lieu à aucun phénomène de polymérisation et dont les compressibilités ont été déterminées par *Vitkowsky* et *Amagat*¹⁾.

Or, l'allure des isothermes correspondants montre, comme on peut le voir sur le graphique, que l'oxyde d'azote n'est pas plus compressible que les gaz de référence; il n'est donc pas légitime d'attribuer une polymérisation à l'oxyde d'azote plus qu'on ne le fait pour les gaz azote, oxygène, éthylène et acide carbonique, auxquels on assigne toujours les formules simples N_2 , O_2 , C_2H_4 , CO_2 .

Des valences électroniques libres ne se manifestant pas entre les molécules d'oxyde d'azote, il faut adopter pour ce corps une autre structure électronique que celle proposée par *Langmuir*²⁾.

¹⁾ Voir les tables de constantes physiques.

²⁾ Par exemple, celle proposée récemment (*Z. El. Ch.* **31**, 143 (1925)) par *E. Müller*,



qui respecte le nombre de 8 électrons autour de chaque atome, et dans laquelle l'azote et l'oxygène sont unis par 5 électrons, 3 fournis par l'oxygène et 2 par l'azote.

De plus, cette résistance à une polymérisation est difficilement conciliable avec la formation du composé intermédiaire $(\text{NO})_2$ invoquée pour expliquer l'anomalie citée plus haut du coefficient de température de la réaction de peroxydation de l'oxyde d'azote¹⁾.

Parallèlement à ces mesures de compressibilité, nous avons effectué quelques nouveaux essais sur la décomposition que subit l'oxyde d'azote par une compression prolongée. Nous rappelons que, ainsi qu'il l'a été établi, dans les précédentes recherches²⁾, l'oxyde d'azote comprimé à une pression de 300 atm. environ, donne lieu, après quelques heures, à une décomposition produisant un liquide bleu. Ce liquide bleu n'est pas autre chose qu'un mélange de protoxyde d'azote et d'anhydride nitreux. Le protoxyde d'azote provient de la décomposition même de l'oxyde d'azote comprimé et l'oxygène libéré se porte sur l'oxyde d'azote non décomposé pour donner du peroxyde d'azote; c'est ce dernier qui, avec l'oxyde d'azote décomposé en grand excès, fournit N_2O_3 . La vitesse de cette décomposition est très fortement accélérée par la pression, car à 700 atm., après quelques instants, la moitié du tube est rempli du liquide bleu. La loi, établie précédemment³⁾, qui régit la vitesse de cette décomposition, se vérifie toujours très bien aux pressions élevées. Mais aux pressions inférieures, les phénomènes par lesquels doit se manifester cette décomposition: apparition dans le gaz de la coloration brune du peroxyde d'azote, puis condensation du liquide bleu, apparaissent toujours avec un certain retard sur les durées calculées. Dans ces derniers essais, nous avons trouvé que la cause de ce retard est la corrosion du verre par le peroxyde formé. On remarque toujours, en effet, dans les différents tubes, qui ont contenu de l'oxyde d'azote comprimé, le dépolissage de la paroi intérieure. Ainsi donc, pour que les phénomènes caractéristiques de la décomposition se produisent, il faut que la vitesse de formation du peroxyde d'azote, qui est proportionnelle à la vitesse de destruction de l'oxyde d'azote, soit plus grande que la vitesse de destruction par la corrosion du verre; il est par conséquent nécessaire que la pression initiale, laquelle règle la vitesse de décomposition de l'oxyde d'azote, soit suffisamment élevée.

De cette décomposition de l'oxyde d'azote aux fortes pressions, il est permis de déduire une donnée intéressante relative à la stabilité de ce composé à l'état liquide. Sous forme liquide en effet, et si l'on considère le rapprochement de ses molécules, l'oxyde d'azote se trouve dans un état comparable à l'état gazeux à la température ordinaire, lorsqu'il est soumis à une pression de 1,000 atm. environ. Une pareille concen-

¹⁾ *Bodenstein* (Z. physikal. Ch. **100**, 68 (1922)) attribue cette anomalie aux particularités du choc ternaire.

²⁾ *Briner, Wroczyński*, J. chim. phys. **9**, 105 (1911); *Briner et Boubnoff*, *ibid.* **11**, 609 (1913).

³⁾ *Briner et Boubnoff*, *loc. cit.*

tration de la matière doit donc de même accélérer fortement la décomposition de NO. Il est vrai que la basse température de ce corps à l'état liquide contribuera à retarder la décomposition¹⁾. Mais, étant donnée l'action très intense de la compression, il nous a paru que cette influence retardatrice ne devait pas être entièrement contrebalancée par le froid. La décomposition étant accompagnée de la production d'anhydride nitreux, corps très coloré, il faut donc s'attendre, si ces prévisions sont justes, à constater un accroissement de la coloration de NO liquide avec le temps. Effectivement, nous avons reconnu que l'oxyde d'azote fraîchement préparé et condensé, qui se présente alors sous forme d'un liquide très légèrement teinté de bleu, manifeste avec le temps, lorsqu'on le conserve à l'état liquide, une coloration de plus en plus accentuée. Pour purifier ce corps, il n'y a donc pas avantage, comme c'est le cas pour d'autres gaz, à multiplier et à prolonger les liquéfactions. Cette constatation faite autorise même à croire que l'oxyde d'azote, absolument pur, doit être incolore et qu'il se colore aussitôt liquéfié du fait de la formation, par le mécanisme indiqué plus haut, de très petites quantités d'anhydride nitreux²⁾.

Les recherches consignées dans cette note font l'objet d'un exposé plus détaillé dans le Journal de Chimie physique.

Laboratoire de Chimie théorique et technique
de l'Université de Genève. Juillet 1925.

Le phénomène de la teinture de la soie à l'acétate de cellulose I

par Valentin Kartaschoff.

(19. X. 25.)

PARTIE THÉORIQUE

La découverte de l'acétate de cellulose remonte à 1869. C'est *Schutzenberger*, un des grands chimistes français, qui remarqua, que dans un tube scellé, chauffé à 180° C, la cellulose forme un éther-sel avec l'anhydride acétique³⁾. *Franchimont*⁴⁾ et *Girard*⁵⁾ firent la même réaction en présence de déshydratants, tels que l'acide sulfurique et le chlorure de zinc, mais les produits obtenus ne possédaient guère qu'un intérêt théorique.

L'application industrielle du procédé revient à *Cross* et *Bevan*, qui estérifiaient les hydrates de cellulose provenant de la viscosse. Leur premier brevet⁶⁾ date de 1894, et fut le premier pas de cette importante branche de l'industrie textile. Une grande

¹⁾ Entre 15 et 300°, *Briner* et *Boubnoff* (loc. cit.) ont trouvé que la vitesse de décomposition avait un coefficient d'accroissement de 1,2 à 1,3 par élévation de 10°.

²⁾ Une étude comparative que nous projetons de faire des bandes d'absorption de NO liquide et de N₂O₃ très dilué dans un dissolvant incolore, nous apportera probablement des précisions définitives sur ce point.

³⁾ *Schutzenberger*, C. r. **68**, 814 (1869).

⁵⁾ *Ann. chim.* [5] **24**, 360 (1881).

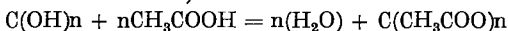
⁴⁾ *B.* **12**, 2059 (1879).

⁶⁾ *D. R. P.* 85 329 (1894).

quantité de brevets furent pris par des savants allemands¹⁾ et en 1908, la maison *Fried. Bayer et Co.* mit en vente le „Cellit“ qui n'est rien d'autre que de l'acétate de cellulose.

L'acétylation de la cellulose repose sur la présence de groupes hydroxyles dans le complexe cellulosique. C'est une réaction comparable à la formation d'un éther-sel à partir d'un alcool et d'un acide.

La présence de déshydratants, ainsi que l'élévation de la température la favorisent. La formule générale de la réaction²⁾ est la suivante.



L'acétylation est une réaction bimoléculaire et la vitesse de réaction peut être exprimée par la formule suivante:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = kC_1C_2 = K(C_0 - C_1)(C_{00} - C_2)$$

ou C_1 = la concentration de l'acide, C_0 sa concentration initiale;

C_2 = la concentration de l'alcool, C_{00} sa concentration initiale;

t = le temps.

L'intégration de l'équation différentielle nous donne

$$\log \frac{C_{00}(C_0 - C)}{C_0(C_{00} - C)} = kt$$

De cette manière nous obtenons la loi de l'estérification. Quand l'acétate de cellulose se solubilise dans le liquide de réaction, l'équilibre est homogène; il est par contre hétérogène, si la cellulose n'est pas soumise à une altération de sa structure. Ce dernier cas est l'acétylation dans un liquide qui précipite l'acétate de cellulose, par exemple le benzène.

L'équilibre homogène est régi par la loi des masses, qui dans ce cas peut s'exprimer de la manière suivante:

$$C_{\text{eau}} \cdot C_{\text{éther-sel}} / C_{\text{alcool}} \cdot C_{\text{acide}} = K$$

Ainsi quand on augmente C_{alcool} et C_{acide} , $C_{\text{éther-sel}}$ augmentera aussi. Il est clair que la présence d'eau dans une réaction de ce genre, diminuera fortement le rendement en éther-sel. C'est la raison de l'emploi des déshydratants dans les mélanges d'acétylation³⁾.

C'est à *Ost*⁴⁾ et à ses collaborateurs qu'on doit l'étude théorique de l'acétate de cellulose et la préparation de dérivés purs. Nous aurons l'occasion de revenir sur ce point plus bas.

Les premiers essais de fabrication de la soie à l'acétate de cellulose remontent à 1900; il faut signaler les brevets de *Wagner, Mork, Walker et Lederlin*⁵⁾. Mais le développement de cette industrie fut retardé par la cherté du produit et la difficulté de teindre cette fibre.

C'est la guerre qui donna l'essor à cette industrie. La cause en est la suivante. Les pays belligérants employaient l'acétate de cellulose comme vernis pour les toiles d'avion et il avait fallu augmenter fortement la production de cet éther-sel. La guerre finie, la demande de vernis acéto-cellulosiques diminua et les usines durent chercher un autre débouché pour leur production. C'est là qu'il faut chercher la cause de la fondation de cette importante industrie⁶⁾.

¹⁾ *Donnersmarck*, D. R. P. 105 347 (1898); *Wohl*, D. R. P. 139 669 (1899); *Lederer*, D. R. P. 118 538, 120 713 (1899); *Bayer*, D. R. P. 195 524 (1901). Voir aussi: *K. Süvern*, Die künstliche Seide. 4. Aufl. 1921, Springer, Berlin.

²⁾ *Clément-Rivière*. Die Zellulose-ester und ihre technische Anwendung. Caoutchouc et Guttapercha 15 Nov. 1909. Rev. chim. indust. 1911, 215. Bull. soc. encour. 1913, 53.

³⁾ *Süvern*, loc. cit. *Clément-Rivière*, Matières plastiques et soies artificielles, 1924. Ballière fils, Paris.

⁴⁾ *Ost*, Z. angew. Ch. 1906, 993; 1909, 930; 1912, 1469, 1996; 1919, 66, 79, 82.

⁵⁾ *Süvern*, loc. cit. ⁶⁾ *Welch*, Text. Inst. p. 593 (1924).

Les propriétés physiques de la soie à l'acétate de cellulose se rapprochent des propriétés des autres fibres artificielles. Il y a cependant lieu de constater un point très important. De toutes les soies artificielles, c'est la soie à l'acétate qui possède à l'état humide¹⁾ la plus forte résistance à la rupture. Elle est très difficilement perméable à l'eau, fait qu'on peut expliquer par la très faible porosité de la fibre. Ainsi d'après *Paneth*²⁾, la surface intermicellaire n'existe pas chez la soie à l'acétate, tandis qu'elle est très grande chez la soie *Adler* et la chardonnet. L'auteur nous donne les chiffres suivants déterminés par des méthodes très précises.

| | <i>Adler</i> | <i>Chardonnet</i> | Acétate |
|--|---------------------|----------------------|--------------------|
| Détermination microscopique | 15 dm ² | 12 dm ² | 30 dm ² |
| Dét. par l'adsorption du bleu de Méthylène | 456 dm ² | 1820 dm ² | 28 dm ² |

D'où il découle que la fibre à l'acétate de cellulose n'est pas une fibre perméable, que ni l'osmose ni la capillarité n'y jouent un rôle important.

L'examen ultramicroscopique nous permet aussi d'affirmer que la soie à l'acétate de cellulose est très pauvre en structure. Les recherches de *R. O. Herzog*³⁾ sur la structure cryptocristalline des fibres textiles nous permettent de considérer la fibre comme étant *un colloïde solide*. C'est un fait bien connu que l'examen des cristaux aux rayons X permet de déterminer la structure de ceux-ci. Les röntgenogrammes des fibres textiles, obtenus de cette manière, donnent la certitude de la cristallisation de la cellulose du coton en rhombèdres. Les soies artificielles, tels que la viscose, la chardonnet, l'*Adler*, donnent toutes des raies d'interférence, tandis que la soie à l'acétate est parfaitement inactive.

En résumé, nous pouvons donc dire que la soie à l'acétate de cellulose est une fibre possédant les propriétés d'un colloïde, et peut être considérée comme un colloïde solide.

De la teinture.

Les difficultés rencontrées dans la *teinture de la soie à l'acétate*, découlent premièrement de la difficulté avec laquelle cette fibre se laisse imbiber d'eau. Il fallait donc la gonfler par une méthode quelconque avant de la teindre. Les premiers brevets qui emploient ce moyen sont ceux de *Knoll*⁴⁾ et d'*Agfa*⁵⁾. La méthode de teinture est la

¹⁾ *Herzog*, Die mikroskop. Untersuch. der Seide und der Kunstseide. *Springer*, p. 158, Berlin 1924.

²⁾ *Paneth*, B. **57**, 1221 (1924).

³⁾ *Herzog*, Z. Physik. **20**, 413 (1924).

⁴⁾ Les brevets de *Knoll* sont le résultat des remarquables travaux de *Knorr nagel*. D. R. P. 198 008, 199 559 (1907).

⁵⁾ D. R. P. 193 135 (1905).

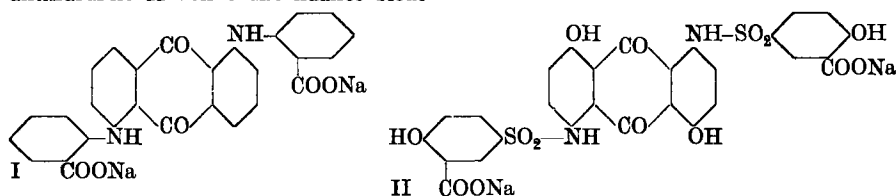
d'un bain contenant de la phénylhydrazine, du dioxytartrate de soude et de l'acide chlorhydrique. Les indophénols et les pyrazolones sont préconisés par *Brit. Cell. Co.*¹⁾ et donnent en teinture des résultats intéressants.

A la suite des recherches de *J. Baddiley*, la B. D. C.²⁾ a breveté une série de colorants contenant le groupe carboxyle, qui permettent d'obtenir des nuances variées et solides sur la soie acétylée. Des dérivés d'antraquinone et des colorants azoïques viennent se ranger dans cette classe.

Les dérivés d'antraquinone sont obtenus par condensation d'une amino-antraquinone avec le sulfochlorure de l'acide salicylique, ou à partir d'un composé halogéné et d'un acide amino-carboxylique, tel que l'acide anthranilique.

Ainsi le colorant I obtenu à partir de 1,5-dichlor-antraquinone et de l'acide anthranilique teint en rouge violacé.

Le produit de condensation du p-sulfochlorure de l'acide salicylique avec la diamino-anthrarufine II donne une nuance bleue



La remarque ultérieurement faite par *Knoll*³⁾ sur la possibilité de teindre avec des suspensions de matières colorantes insolubles a donné lieu à l'emploi des dérivés aminés de l'antraquinone. Ce sont les colorants Célatènes de la *Scot. Dyes Ltd.* préparés d'après le brevet de B. D. C.⁴⁾ qui comprennent toute une série de nuances. On prépare des suspensions très fines de ces corps en les faisant moudre dans un moulin colloïdal, afin d'obtenir une bonne désagrégation, et on leur ajoute un agent émulsifiant soluble dans l'eau. Les teintures obtenues possèdent d'excellentes qualités.

A l'emploi d'agents émulsifiants est due la fabrication des colorants SRA (sulfo-ricinoleic acid) de la *Brit. Cel. Ltd.*⁵⁾. Le brevet comprend toute la chimie des colorants, ce qui démontre la possibilité d'application de cette méthode. La préparation en est simple. Il suffit de moudre un colorant possédant déjà de l'affinité pour la soie acétylée, dans un moulin colloïdal, en présence d'huile de ricin sulfonée et de savon en proportions variables. Les pâtes ainsi obtenues s'émulsionnent facilement dans le bain de teinture, et, fait très important, peuvent être mélangées pour l'obtention de nuances modes. Les colorants employés sont surtout des basiques, des acides et des colorants à la cuve non réduits. Ainsi le rouge algol R donne directement une bonne nuance par cette méthode de teinture.

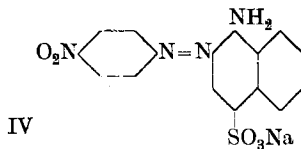
Le brevet de *H. Frank* de la B. D. C.⁶⁾ ne correspond plus aux règles d'affinité émises par *Clavel*. Les colorants dérivants de l'acide o-sulfonique de la p-nitraniline et de l'acide 1,8-naphtylamine-sulfonique (péri-acide) ont de l'affinité pour la soie acétylée, tandis que leurs isomères contenant le groupe sulfonique dans une autre position n'en possèdent point. *Frank* donne la règle d'affinité suivante: le groupe sulfo dans un colorant azoïque placé en position ortho ou péri du groupe azoïque, n'agit pas défavorablement sur l'affinité du colorant. Ainsi le colorant préparé à partir de l'acide o-sulfonique de la p-nitraniline → α-naphtylamine III, possède une bien meilleure affinité que le colorant p-nitraniline → 1,4-naphtylamine sulfonée IV.

1) *Brit. Pat.* 220 505, 224 681, (1924).

2) *Brit. Pat.* 201 610, 202 175, 207 711 (1923), 227 923 (1925). *Br. fr.* 565 552 (1923), ainsi que *Scot. Dy. Ltd. Brit. Pat.* 228 634 (1925); *Geigy Brit. Pat.* 231 897 (1925).

3) *Loc. Cit.* 4) *Brit. Pat.* 211 720 (1924).

5) *Brit. Pat.* 219 349, 227 183 (1924); *G. H. Ellis, J. Soc. Dyers Colourists* 40, 285 (1924). 6) *Brit. Pat.* 226 948 (1925).



Les théories de teinture.

Il est intéressant de passer en revue les théories de teinture existantes, pour savoir laquelle donnerait l'explication la plus satisfaisante du phénomène de la teinture de la soie acétylée.

*Knecht*¹⁾ et *Vignon*²⁾ expliquent la teinture dans le cas de la laine comme étant un phénomène purement chimique, le colorant donnant un complexe avec les acides protéiques de la laine.

Le cas de la fibre à l'acétate de cellulose est bien différent. C'est un éther-sel parfaitement stable dans un milieu neutre et à une température ne dépassant pas 75° C. Il ne contient ni radicaux basiques ni radicaux acides capables de se combiner avec le colorant mis en sa présence et, vu la diversité des colorants employés pour sa teinture, permet de repousser la théorie de combinaison chimique.

La théorie mécanique de *Perso*³⁾, *Justin Mueller*⁴⁾, *Crum*⁵⁾, explique la teinture par l'adhésion du colorant à la fibre, cette dernière se revêtant d'une gaine colorée. L'interprétation de *Biltz*⁶⁾, par précipitation colloïdale, rentre dans le même genre d'idées. Si c'était bien le cas, le colorant devrait se détacher très rapidement au lavage et au frottement, fait que nous ne pouvons constater. L'examen microscopique des coupes de la fibre montre que celle-ci est teinte également dans toute sa masse, de sorte qu'on ne peut parler de précipitation superficielle.

La théorie d'absorption⁷⁾ doit être écartée, car elle ne nous explique pas pour quelle raison les colorants sulfonés hautement dispersés ne teignent pas la fibre acéto-cellulosique.

Il est reconnu que par frottement la soie à l'acétate acquiert une forte charge électrique; cette constatation permet de prendre en considération la théorie de l'électrisation de contact de *Perrin*⁸⁾. Le fait qu'on teint près de 60° C. en remuant l'échevette rend possible le phénomène suivant: la fibre étant plus hautement chargée, peptiserait en quelque sorte une plus grande quantité de colorant qu'au repos et à température ordinaire.

La théorie de la *solution solide* de *Witt*⁹⁾ nous permet d'expliquer la teinture avec les suspensions de colorants. En effet, cet auteur dote

¹⁾ *Knecht*, Ch. Z. **12**, 1171 (1888); B. **21**, 1556 (1888), **22**, 1120 (1889).

²⁾ *Vignon*, C. r. **110**, 287, 909 (1896), **112**, 623 (1897), **143**, 590 (1906). Rev. gén. mat. color. **1909**, 185.

³⁾ *Perso*, Traité d'impression (1846).

⁴⁾ *J. Mueller*, Z. Färb. Text.-chem. **1903**, 344.

⁵⁾ *Crum*, Proc. phil. Soc. Glasgow **1843**, 98.

⁶⁾ *Biltz*, B. **37**, 1766 (1904); **38**, 2963 (1905).

⁷⁾ *G. N. Schmidt*, Z. physikal. Ch. **15**, 56 (1894). — *Georgievicz*, M. **15**, 705 (1894); **16**, 345 (1895). — *Walker Appleyard*, Soc. **69**, 1334 (1896). — *Freundlich, Losev*, Z. physikal. Ch. **69**, 284 (1907). — *Lang*, Textilber. **5**, 732 (1924).

⁸⁾ *J. Perrin*, J. chim. phys. **2**, 602 (1904); **3**, 50 (1905).

⁹⁾ *O. N. Witt*, Chem. Technolog. der Gespinnstfaser p. 366; *Vieweg*, Braunschweig, Färberztg. Heft 1 (1890/91).

la fibre d'un pouvoir dissolvant spécifique pour tout ce qui est matière en solution, et considère la teinture comme une simple extraction. L'étude du phénomène de la teinture nous montre que cette théorie ne peut être appliquée ni au coton ni à la laine. Mais le cas de la soie acétylée est un cas particulier. Notre fibre est un éther-sel, et ceux-ci sont de bons solvants de corps organiques. Prenons une base et un colorant basique, les deux sont plus ou moins solubles dans le benzène et l'acétate d'éthyle. Un colorant substantif pour coton, tel que le bleu pur chloramine FF, ne se solubilise pas dans les solvants précités, mais aussi ne teint pas la fibre à l'acétate de cellulose. Comme nous le verrons plus tard, il existe une certaine analogie entre la solubilité des colorants dans les solvants organiques et leur affinité pour la fibre à l'acétate.

Les considérations théoriques de *Clavel*¹⁾ nous placent vis-à-vis d'une réaction chimique entre le colorant et la fibre. La grandeur de la molécule et de la particule jouent un rôle important et l'affinité de la fibre ne dépend que de la présence de certains groupements que l'auteur appelle actifs. Ceux-ci entrent probablement en combinaison avec la fibre pour donner un complexe stable aux diverses actions. Pour qu'il y ait teinture, le colorant doit remplir certaines conditions. Il faut qu'il possède une affinité chimique, n'ait pas une trop grande molécule et qu'il soit hautement dispersé pour pouvoir passer à travers les pores de la fibre et former une solution solide à l'intérieur de celle-ci.

Mais la dispersion des particules colorantes ne doit pas non plus être trop grande. Car dans le cas contraire, le colorant sera filtré à la surface de la fibre et ne résistera pas au lavage.

L'auteur explique²⁾ le phénomène de la teinture avec les colorants insolubles dans l'eau, de la manière suivante: „Bien que l'on considère les colorants en question comme insolubles dans l'eau, il est évident que chacun d'eux possède encore, jusqu'à un certain degré, la faculté de se dissoudre dans l'eau sous forme de dispersion moléculaire. Cette partie de colorant étant absorbée par la fibre, une nouvelle partie de colorant entrera en solution qui pénètre dans la fibre et ainsi de suite jusqu'à ce que la soie ait atteint le degré de saturation qui correspond aux conditions expérimentales. Ce degré de saturation est subordonné à l'affinité du colorant pour la fibre. Nous savons d'autre part que cette affinité est elle-même déterminée par la présence de groupes actifs, la petitesse de la molécule, et si possible l'absence de propriétés acides. Si toutes ces conditions sont remplies simultanément, on obtiendra nécessairement, avec un produit de ce genre, une teinte foncée alors même que la solubilité dans l'eau est minime“.

D'après la théorie de *Clavel*, un colorant doit remplir une telle quantité de conditions pour teindre l'acétate de cellulose qu'il est bien

¹⁾ *R. Clavel*, Rev. gén. mat. color. **28**, 146 (1923).

²⁾ *R. Clavel*, Rev. gén. mat. col. **29**, 95 (1924).

compréhensible qu'il en existe bien peu qui puissent être employés pratiquement.

*Green*¹⁾ considère la teinture comme un simple phénomène de solubilisation et fait la remarque que presque tous les colorants qui teignent la soie acétylée sont solubles dans le benzène ou dans les autres solvants organiques, et que l'augmentation de la grandeur de la molécule tend à diminuer la solubilité du corps dans le solvant organique et par suite dans la fibre.

*J. Baddiley*²⁾ dit que pour résoudre le problème de la teinture de cette fibre, il est nécessaire de préparer des colorants solubles dans l'eau sans diminuer leur solubilité dans les solvants organiques, ce qui au cas contraire, entraînerait la perte d'affinité pour la soie à l'acétate de cellulose.

Le but de ce travail était d'élucider au point de vue expérimental et théorique, le phénomène de la teinture de la soie acétylée. Voir par des mesures quantitatives s'il y a un rapport entre l'absorption et la porosité de la fibre et jusqu'où la théorie chimique de *Clavel* peut être appliquée à cette fibre indifférente. Examiner les propriétés tinctoriales et voir si la solubilité du colorant dans les solvants organiques peut nous donner un point d'appui pour pronostiquer l'affinité des colorants pour la fibre.

PARTIE EXPÉRIMENTALE:

A) Electrolyse et signe de la charge de la soie acétylée.

Vu l'affinité de la soie acétylée pour les bases et les colorants basiques, tous des corps chargés positivement, il devient clair que la fibre doit posséder une charge négative. En effet, *Clavel* nous a montré que la présence de groupes électronégatifs dans un colorant a une grande influence sur l'affinité pour la fibre. Nous nous sommes proposé d'étudier l'action que cette charge pourrait avoir sur la teinture de la soie acétylée.

Nous avons déterminé le signe de la charge de la manière suivante. Une solution d'acétate de cellulose dans de l'acide acétique glacial fut versée dans de l'eau, en remuant énergiquement le mélange, pour obtenir une dispersion aussi fine que possible. Cette solution fut ensuite filtrée à travers un creuset de *Gooch* et électrolysée dans un tube en H pendant 2 heures avec 3 volts et 5 milli-ampères, entre deux électrodes en platine. Au bout de ce temps il se précipita à l'électrode positive une masse à aspect de gélatine avec inclusion de nombreuses bulles gazeuses, à l'électrode négative rien. Après avoir renversé le sens du courant, toute la masse alla se précipiter à l'anode. Filtré et séché dans le vide, ce corps est soluble dans de l'acétone, ce qui prouve l'identité du produit avant et après l'électrolyse.

¹⁾ *A. Green, H. Saunders, J. Soc. Dyers Colourists* **39**, 10 (1923).

²⁾ *Brit. Pat.* 202 157 (1923).

Le même phénomène se produit quand on fait l'électrolyse d'une échevette de soie acétylée. La soie se dissout lentement à l'électrode négative pour aller se précipiter au pôle positif. Cette réaction confirme encore l'idée que la fibre de la soie acétylée est un colloïde solide possédant une charge statique négative. Les essais précités ont été faits avec une fibre du commerce purifiée, qui n'est pas un complexe déterminé, mais un mélange d'acétates et de sulfo-acétates de cellulose en proportions variables, de sorte que les analyses avant et après l'électrolyse ne permettent pas de juger s'il y a eu saponification partielle des éthers-sels ou si leurs vitesses de déplacement sont d'un ordre différent. Pour identifier le produit obtenu par l'électrolyse, nous préparâmes le triacétate de cellulose par la méthode de *Ost*.

100 gr. de coton (5—7% d'humidité) bouillis avec de la soude caustique à 1° Bé et bien lavés, ont été introduits dans une solution de 100 gr. de chlorure de zinc dans 400 gr. d'acide acétique glacial. En refroidissant bien la masse on y ajoute peu à peu 400 gr. d'anhydride acétique. Toute la chaleur de réaction qu'on peut constater provient de la décomposition de l'anhydride acétique par l'eau contenue dans le coton ainsi que dans l'acide acétique glacial (4%).

On obtient de cette façon un sirop qu'on dilue encore avec de l'acide acétique glacial, et on verse le tout dans de l'eau. Le précipité obtenu est alors bien lavé, jusqu'à ce qu'il soit exempt d'acide et de zinc.

Le produit ainsi obtenu est un tri-acétate de cellulose pur. Il est soluble dans le chloroforme, mieux dans un mélange d'alcool et de chloroforme, mais insoluble dans de l'acétone. Il est parfaitement stable à l'eau bouillante ainsi qu'à des températures de 125° C. On peut l'obtenir anhydre en le pulvérisant et le laissant sécher dans un dessiccateur sur de l'acide sulfurique. Les analyses de ce complexe avant et après l'électrolyse ont été faites par la saponification acide préconisée par *Ost*.

La détermination se fait de la manière suivante: Dans une solution d'acide sulfurique à 50% en volume, on introduit une quantité pesée d'acétate de cellulose qui se dissout et se scinde. On dilue la solution et distille l'acide acétique formé à la vapeur d'eau pendant deux heures. La solution obtenue est alors titrée au moyen de potasse caustique 0,5-n. Ce procédé évite la production d'acides gras et tout l'acide acétique formé provient uniquement de l'éther-sel saponifié. Pour l'électrolyse nous avons préparé des films en laissant s'évaporer dans un cristalliseur une solution d'acétate de cellulose. L'électrolyse a été faite avec une densité et intensité de courant variables pour savoir où l'on aurait le maximum de rendement. La température a été tenue constante par un serpentín réfrigérant immergé dans le bain d'électrolyse. Les résultats obtenus furent très variables, et sont dépendants du temps et de la densité du courant. Ainsi l'électrolyse avec 72 volts et 1 amp. nous fournit une masse qui n'est plus que partiellement soluble dans le mélange alcool et chloroforme, et est probablement constituée en sa majeure partie par de l'hydrocellulose. L'électrolyse avec des densités de courant variant entre 1—0,05 amp. donne une masse fortement hydrolysée.

Avec 30 volts et 3—5 milliampères les résultats d'analyse se rapprochent des valeurs obtenues avant l'électrolyse.

| Avant. | Après. | | Calc. |
|--------|--------|-------------|-------|
| 61,87% | 59,83 | | 62,5% |
| 60,99% | 56,71 | 30 V. | |
| 62,02% | 58,28 | 3 Milliamp. | |
| | 23,17 | 72 V. | |
| | 27,81 | 0,1 Amp. | |
| | 20,01 | 72 V. | |
| | 18,15 | 0,5 Amp. | |
| | 9,31 | 72 V. | |
| | 12,23 | 1 Amp. | |
| | 17,18 | | |

On ne peut donc directement parler de l'électrolyse de la soie acétylée, mais plutôt de l'électrophorèse. Les résultats obtenus démontrent qu'il faut seulement donner le sens du courant, mais ne pas employer des densités de courant trop grandes, car il y aura dans ce cas une rapide hydrolyse de l'éther-sel.

Les essais pour augmenter la charge¹⁾ de la soie acétylée n'ont pu avoir le succès désiré, vu la rapide saponification de la fibre par les solutions alcalines.

Si la charge électrique joue un rôle important dans le phénomène de la teinture, celle-ci devrait s'effectuer plus rapidement sous l'influence d'un champ électrique. Les essais nous montrèrent que ce n'est pas le cas. Ainsi l'électrophorèse d'une suspension de base nous teinta légèrement le film suspendu à l'électrode négative. Comme la surface joue certainement un rôle dans les essais suivants, nous employâmes des échevettes suspendues aux électrodes de platine. Les résultats obtenus ne furent pas plus positifs. La présence de la base dans les deux bras de l'électrolyseur ne permet pas de tirer de conclusions certaines. Les essais se portèrent alors sur des échevettes préalablement teintées avec une base (dianisidine) et lavées. Nous suspendions une échevette teinte au pôle positif et une blanche au pôle négatif.

On électrolysait pendant 30—50 heures avec 30 volts et 10 milliampères dans une solution d'acide acétique dilué. Après quelques heures d'électrolyse, on aperçoit au pôle positif un précipité gélatineux d'éthers-sels cellulosiques provenant de l'échevette blanche. Au pôle négatif la solution est remplie de base à l'état colloïdal et en flocons qui se sont déposés sur l'échevette et l'ont teinte. Mais la vitesse de la teinture n'est pas plus grande que dans un bain froid ordinaire. Un autre facteur doit donc jouer le rôle important.

Cette expérience nous permet de constater que l'acétate de cellulose n'est hydrolysé que dans sa marche d'un pôle à l'autre, car l'éche-

¹⁾ *J. Larguier des Bancels, C. r. 149, 316 (1909).*

vette suspendue à la cathode reste soluble dans de l'acétone et ne se laisse pas teindre avec des colorants directs, ce qui montre l'absence de l'hydrocellulose.

B) Observations microscopiques et la teinture sèche.

La possibilité de teindre la soie acétylée avec des suspensions de bases, permet d'observer le processus de teinture au microscope, sans avoir recours à des méthodes ultramicroscopiques. Des agrandissements de 200 fois environ sont tout à fait suffisants si l'on travaille de la manière suivante.

On met sur le porte-objet quelques fibres de la soie à l'acétate, préalablement mouillées, et on y ajoute une goutte d'une suspension de colorant. Nous conseillons l'emploi des colorants Célatènes, préparés d'après le brevet anglais 211,720 détenu par la *B. D. C.* et la *Scottish Dyes Ltd.* Ce sont des dérivés d'antraquinone qui comportent toute une série de nuances.

| | |
|---------------------------------------|------------------|
| Ainsi l' α -amino-antraquinone | teint en jaune |
| l' α -méthylamino-antraquinone | teint en rouge |
| la 1,4-diamino-antraquinone | teint en violet |
| la 1,5-diamino-antraquinone | teint en rouge |
| la diamino-anthrarufine | teint en bleu |
| la 1,4-amino-oxy-antraquinone | teint en orange. |

Ces colorants ne sont pas solubles dans l'eau et sont vendus comme pâtes dans du sulfocinate de soude, dans un hydrocarbure liquide ou dans de l'alcool. Pour la teinture on ajoute de l'eau et mélange bien pour obtenir une dispersion aussi bonne que possible.

L'examen microscopique nous permet de faire les observations suivantes. Quand on ajoute une goutte de cette suspension à la préparation microscopique contenant de la soie acétylée, on remarque que les petits cristaux se précipitent à la surface de la fibre et y restent fixés. Il y a même lieu de voir une certaine cristallisation, mais ce n'est pas encore la teinture, car la fibre reste parfaitement incolore.

Si l'on abandonne cette préparation microscopique à elle-même et si on l'examine de nouveau 15 jours après, on constate que la fibre est teinte et qu'une zone plus foncée se trouve à l'endroit où le cristal adhère à la fibre. On constate que la fibre solubilise lentement le cristal. Si ce phénomène se produit déjà à température ordinaire, l'élévation de celle-ci devrait l'accélérer.

Nous avons reproduit sous le microscope la même expérience en nous servant d'une plaque chauffante placée sur le porte-objet. Nous avons employé une plaque *Leitz*, à chauffage électrique, de sorte qu'avec un rhéostat on peut facilement régler la température. Après avoir produit la cristallisation du colorant sur la fibre, nous avons lentement chauffé la préparation à 60° C. en remplaçant l'eau qui s'évaporait. A cette température on voit la fibre dissoudre lentement le cristal et se teindre. L'examen superficiel de la fibre teinte ne permet pas de constater une différence d'avec les teintures obtenues dans un bain normal.

Teinture avec 1,4-amino-oxy-anthraquinone.

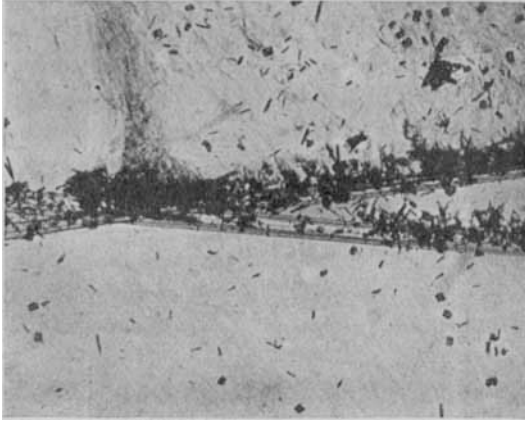


Fig. 1) 30 sec. après avoir ajouté la suspension. Aggrandissement 281 à l'oculaire.

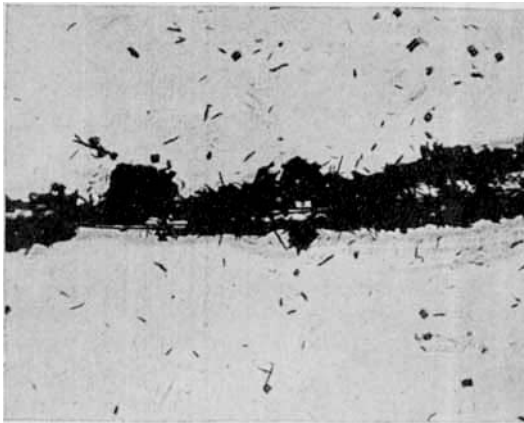


Fig. 2) La même 3 minutes après.

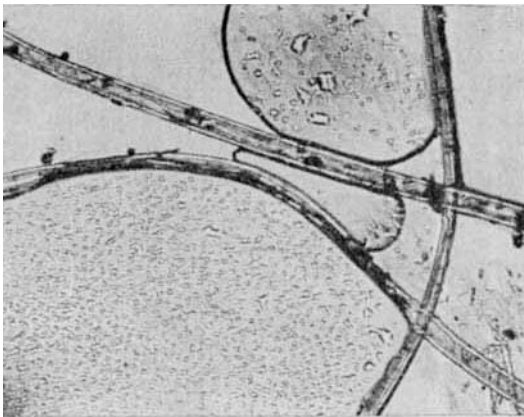


Fig. 3) La même un quart d'heure à 60° C. Aggrandissement 281.

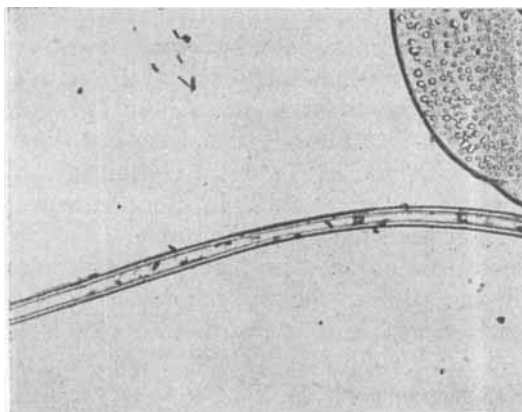


Fig. 4) La même après 30 minutes à 60° C. Aggrandissement 281.

Il faut remarquer la grande différence de la réfringence de la fibre entre les prises 1 et 4. Dans la prise 4, la fibre est complètement teinte, et cela dans toute sa masse. On constate que les bords sont plus foncés, mais cela provient de ce que la section de la fibre n'est pas circulaire, mais se présente plutôt sous forme d'un haltère plus épaissi au milieu.

Si le phénomène de la teinture de la soie à l'acétate de cellulose est une simple solubilisation du colorant par la fibre, le même phénomène devrait se produire sans la présence d'eau.

Les essais dans cette direction nous donneront des résultats positifs. La méthode de travail est la suivante :

Dans de la base dianisidine, finement pulvérisée dans un moulin à billes, nous avons placé une échevette de soie à l'acétate. Le tout fut mis dans un thermostat électrique réglé à 60° C. et abandonné à lui-même. Après 15 jours nous retirâmes l'échevette qui était teinte en brun foncé. Cette nuance provient de l'oxydation de la base avec formation d'un complexe semblable au noir d'aniline. La nuance est très solide au lavage et peut être aussi partiellement diazotée pour donner une nuance brun-rouge par copulation avec de l'acide β -oxy-naphthoïque. La teinture effectuée par cette méthode avec l' α -amino-anthraquinone, la 1,2-méthylamino- et la 1,4-amino-oxy-anthraquinone donne des nuances très brillantes et plus foncées que celles obtenues dans un bain normal. On peut aussi employer les colorants au chrome (Grenat omega au chrome [S]), les colorants acides (Ponceau acide, Rocceline) et des colorants à la cuve non réduits (Rouge algol), pour obtenir des teintures foncées et plus ou moins solides sur la soie acétylée. Dans le cas des colorants solubles dans l'eau, on obtient généralement une nuance plus foncée que d'habitude, mais celle-ci se laisse dégrader par le lavage, pour arriver à une nuance finale, qui correspond à la saturation de la fibre.

La température joue dans cette expérience un rôle très important. Ainsi la teinture avec l' α -amino-anthraquinone obtenue après 15 jours

à 60° C. est équivalente en force à celle obtenue après 4 jours à 73° C. Le cas des bases comme la dianisidine, la benzidine est aussi intéressant. Ainsi après 15 jours à 73° C. la fibre s'est tellement saturée de base qu'elle devient friable. La réaction peut donc être considérée comme étant réversible, c'est-à-dire que c'est la base qui dissout l'acétate de cellulose. Le cas de l'aniline le démontre clairement.

Si l'on remplace l'élevation de la température par une forte pression, on arrive aussi à obtenir la teinture.

Pour faire les essais de teinture à sec, il est nécessaire de prendre certaines précautions. Il faut éviter l'humidité contenue tant dans la fibre que dans le colorant. Ainsi avant de mélanger les deux, il est bon de les laisser 2—3 heures dans le thermostat, à la température qu'on a choisie pour l'expérience. Il faut aussi nettoyer la fibre de la soie acétylée, car souvent celle-ci est paraffinée superficiellement pour faciliter le tissage, et contient des huiles plastifiantes qui pourraient dissoudre le colorant et fausser le résultat de l'observation. Pour le nettoyage de la soie nous procédions comme suit. La soie était traitée dans un Soxhlet pendant 4 heures au benzène et ensuite 2 heures à l'éther. Nous avons aussi employé la méthode de nettoyage préconisée par *Clavel*¹⁾, soit:

- 1^{er} bain eau permutite
savon liquide (1:4) 5 cm³ p/L.
ammoniaque (à 15%) 2 cm³ p/L.
température 55° C.
durée 20 min.
- 2^{me} bain lavage à l'eau douce jusqu'à élimination complète du savon
température 15° C.
- 3^{me} bain eau dure
acide chlorhydrique (20° Bé) 2 cm³ p/L.
température 15° C.
durée 20 min.
- 4^{me} bain lavage à l'eau dure jusqu'à complète élimination d'acide.

Les résultats obtenus avec des fibres traitées des deux manières sont équivalents et il y a tout lieu de croire que la teinture de la soie acétylée est un simple phénomène de solubilisation du colorant par la fibre, que l'eau y joue un rôle favorable, sans toutefois être indispensable à la teinture.

Il y a dans ce cas formation d'une solution solide semblable à un système alcool-acétate d'éthyle et non à un mélange isomorphe étudié par *van 't Hoff*²⁾.

Ce qui précède permet de prendre en considération la *théorie de Witt*, pour expliquer le phénomène de la teinture de la soie à l'acétate de cellulose. (A suivre dans un prochain fascicule.)

Bâle, octobre 1925, Institut de Chimie physique de l'Université.

¹⁾ *Clavel, Lindenmeyer S. A.*, Prescriptions pour la teinture des soies acétates (1923).

²⁾ *Lehmann*, Molekularphysik, Bd. 1 et 2, Leipzig 1888. — *Retgers*, Z. physikal. Ch. 5, 461 (1890). — *Van't Hoff*, Z. physikal. Ch. 5, 322 (1890). — *Spring*, Bl. [3] 46, 299 (1886). — *W. Nernst*, Theoretische Chemie, F. Enke, Stuttgart 1923.

Untersuchungen über organische Phosphorsäureverbindungen I

Zur Bildung primärer Phosphorsäure-ester

von Fritz Zetzsche und Marcel Nachmann.

(26. X. 25)

Ausser den zahlreichen Methoden, die bisher zur Bildung primärer Phosphorsäure-ester bekannt geworden sind, haben wir auf Grund scheinbar günstig verlaufender Vorversuche eine neue Methode näher untersucht. Um die Bildung sekundärer und tertiärer Ester zu vermeiden, bedienen wir uns des primären Silberphosphates — AgH_2PO_4 —, das in einer Lösung tertiären Phosphates in überschüssiger Phosphorsäure vorliegt. Eine solche Lösung reagiert mit reaktionsfähigen organischen Halogenverbindungen bei lebhaftem Schütteln unter Ausscheidung von Silberhalogenid. Da die Reaktionsgeschwindigkeit der schwach exotherm verlaufenden Reaktion in syrupöser Phosphorsäure meistens gering ist, empfiehlt es sich, nach Lösen des Silberphosphates in überschüssiger syrupöser Phosphorsäure, auf ungefähr 50% Phosphorsäure zu verdünnen, und zu Erhöhung der Löslichkeit der organischen Komponente etwas Alkohol zuzufügen; zuviel Alkohol ist wegen der Ausscheidung von sekundärem Silberphosphat zu vermeiden. Leicht reagierende Halogenverbindungen, z. B. Benzylchlorid, werden portionsweise unter Kühlung und Schütteln hinzugefügt, schwer reagierende, z. B. Jothion, auf einmal und längere Zeit geschüttelt. Wir mussten uns leider bald davon überzeugen, dass zwar das Halogen in den meisten Fällen quantitativ abgeschieden wird, dass aber nur wenig Phosphorsäure-ester gebildet werden. Vermutlich werden die zuerst gebildeten primären Ester durch die überschüssige Phosphorsäure schnell verseift. Die Aufarbeitung des Reaktionsgemisches ist aus den im Versuchsteil aufgeführten Beispielen ersichtlich. Wir wollten mit Hilfe dieser Methode vor Allem feststellen, ob Diphosphorsäure-ester des Glycerins und ähnlicher Verbindungen zu erhalten sind. Das Ergebnis des Umsatzes mit Äthylenbromid, Trimethylenbromid, und Jothion ist insofern überraschend, als die als einzige Produkte in Form ihrer Bariumsalze gewonnenen Phosphorsäure-ester noch ein Halogenatom enthalten; allerdings entstehen auch sie nur in kleinen Ausbeuten, obwohl der grösste Teil des Halogens als Halogensilber abgespalten wurde. Die Glykol-, Glycerin-, Propandiol-diphosphorsäure-ester sind also noch unbeständiger gegen Überschuss von Säure als die Monophosphorsäure-ester. Nicht befriedigend zur Reaktion konnten nach dieser Methode gebracht werden: o-Nitrobenzylchlorid und 1-Jod-propandiol-(2,3) (Alival). Ersteres gibt

unter Abscheidung von Silberchlorid eine rotbraune Lösung, letzteres reagiert bei Zimmertemperatur sehr träge und beim Erwärmen tritt weitgehende Zersetzung ein.

Experimenteller Teil.

Bariumsalz der Benzyl-phosphorsäure¹⁾.

7,7 gr Trisilber-orthophosphat Ag_3PO_4 werden in 12 cm³ 84-proz. Phosphorsäure unter Erwärmen auf 60—70° gelöst, 8 cm³ Wasser hinzugefügt, in eine Flasche gegeben, mit Eis gekühlt, und zu dieser Lösung allmählich unter kräftigem Schütteln und Kühlen 6,3 gr Benzylchlorid, gelöst in 20 cm³ Alkohol, hinzugegeben. Nach Eintragen des letzten Anteils wird noch eine Stunde kräftig geschüttelt. Der Flascheninhalt wird mit Äther ausgezogen, die ätherische Schicht vom suspendierten Silberchlorid abfiltriert und der Äther im Vakuum verdampft. Der flüssige Rückstand wird mit einer Lösung von 15 gr Bariumhydroxyd in 200 cm³ Wasser behandelt, von geringen Mengen Bariumphosphat abfiltriert, mit Äther ausgeschüttelt, mit Kohlendioxyd vom überschüssigen Bariumhydroxyd befreit und das Filtrat zur Trockne eingedampft. Die Ausbeute an Bariumsalz beträgt 13,7% der Theorie. Als Nebenprodukt bildet sich eine ätherlösliche angenehm riechende Flüssigkeit.

0,2118 gr Subst. gaben 0,1508 BaSO_4

$\text{C}_7\text{H}_7\text{O}_4\text{PBa}$ (323,5) Ber. Ba. 42,47%

Gef. „ 41,90%

Löslichkeit: 100 gr Lösung enthielten bei 24° 0,3685 gr Bariumsalz.

Bariumsalz der Allyl-phosphorsäure²⁾.

5 gr Allyljodid wurden mit einer Lösung von 10 cm³ 84-proz. Phosphorsäure, die 4,1 gr Silberphosphat enthielt und mit 1 cm³ Wasser verdünnt war, zwei Stunden geschüttelt. Am nächsten Tage wurde der Flascheninhalt ausgeäthert und der wässrige Teil filtriert. In das Filtrat wurde Schwefelwasserstoff eingeleitet und vom ausgeschiedenen Silbersulfid abfiltriert; das Filtrat hiervon wurde mit Bariumhydroxyd versetzt und wie oben weiter behandelt. Das vom Bariumcarbonat und Bariumphosphat befreite Filtrat wurde eingedampft und über Phosphorpentoxyd getrocknet. Ausbeute 10%.

0,1492 gr Subst. gaben 0,1125 BaSO_4

0,2027 gr Subst. verloren bei 150° 0,0121 gr H_2O

$\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_4\text{PBa} + \text{H}_2\text{O}$ Ber. Ba 44,37 H_2O 6,17%

Gef. „ 44,40 „ 5,37%

Bariumsalz der 1-Brom-äthanol-2-phosphorsäure.

8 gr Äthylenbromid wurden mit 12 gr Silberphosphat, gelöst in 25 cm³ 84-proz. Phosphorsäure und 16 cm³ Wasser, 21 Stunden

¹⁾ Bereits anderweitig dargestellt, B. 44, 2083 (1911).

²⁾ Bereits anderweitig dargestellt, s. *Beilstein*.

geschüttelt. Die Aufarbeitung erfolgte wie vorstehend beschrieben. Beim Trocknen über Phosphorpenoxyd erhält man eine bröcklige, durchscheinende Masse. Die Ausbeute beträgt 9—13%.

| | | |
|---|--|-------------------------|
| 0,2368 gr Subst. | gaben 0,0569 gr CO ₂ und 0,0339 gr H ₂ O | |
| 0,3008 gr Subst. | gaben 0,0945 gr Mg ₂ P ₂ O ₇ | |
| 0,2362 gr Subst. | gaben 0,1545 gr BaSO ₄ | |
| C ₂ H ₄ O ₄ BrPBa + H ₂ O | Ber. C 6,69 | H 1,67 P 8,66 Ba 38,34% |
| | Gef. „ 6,55 | „ 1,60 „ 8,75 „ 38,49% |

Bariumsalz der Jod-(1)-propandiol-(2,3)-phosphorsäure-(3).

5 gr Dijod-hydroxypropan (Jothion) wurden mit 4,4 gr Silberphosphat in 10 cm³ Phosphorsäure 2 Stunden geschüttelt. Der Flascheninhalt wurde am nächsten Tage mit Wasser verdünnt und ausgeäthert, um unverändertes Dijod-hydroxypropan zu entfernen. Die wässrige Lösung wurde im Vakuum bei 40° eingedampft, nachdem sie vorher mit Schwefelwasserstoff, Bariumhydroxyd und Kohlendioxyd behandelt worden war. Der eingeengte Teil wurde in Alkohol aufgenommen und durch Äther gefällt; der Niederschlag, eine gallertartige Masse, wurde mit Äther reichlich ausgewaschen. Das Salz wurde mehrere Monate über konz. Schwefelsäure getrocknet, wobei sich eine schwach bräunliche, durchscheinende, bröcklige Masse bildet, die an der Luft klebrig wird.

| | | |
|--|--|--------------------------|
| 0,1459 gr Subst. | gaben 0,0684 gr CO ₂ und 0,0323 gr H ₂ O | |
| 0,1178 gr Subst. | gaben 0,0601 gr AgJ | |
| 0,1782 gr Subst. | gaben 0,0875 gr BaSO ₄ | |
| C ₃ H ₆ O ₅ JPBa + C ₂ H ₅ OH | Ber. C 12,98 | H 2,61 J 27,39 Ba 29,70% |
| | Gef. „ 12,79 | „ 2,45 „ 27,58 „ 29,57% |

Bariumsalz der 1-Brom-propanol-3-phosphorsäure.

5 gr Trimethylenbromid wurden mit 7 gr Silberphosphat in 15 cm³ Phosphorsäure geschüttelt. Das wie in den andern Versuchen mit Schwefelwasserstoff, Bariumhydroxyd und Kohlendioxyd behandelte Filtrat wurde im Vakuum eingeengt, dann wie im vorigen Versuche in Alkohol aufgenommen und durch Äther gefällt und ausgewaschen. Auch hier bildet sich nach einiger Zeit eine durchscheinende, bröcklige Masse.

| | | |
|---|--|---------------------------|
| 0,1885 gr Subst. | gaben 0,0567 gr H ₂ O und 0,1010 gr CO ₂ | |
| 0,2190 gr Subst. | gaben 0,1041 AgBr | |
| 0,2000 gr Subst. | gaben 0,1179 gr BaSO ₄ | |
| C ₃ H ₆ O ₄ BrPBa + C ₂ H ₅ OH | Ber. C 14,98 | H 3,03 Br 19,96 Ba 34,31% |
| | Gef. „ 14,62 | „ 3,37 „ 20,23 „ 34,70% |

Die Ausbeute an den beiden letzten Substanzen betrug 12—17%.

Bern, Institut für organische Chemie.

Sur l'hexahexosane et la trihexosane

par Pierre Castan et Amé Pictet.

(30. X. 25.)

L'un de nous a montré, avec *R. Jahn*¹⁾ et *P. Stricker*²⁾, que l'amidon se dépolymérise lorsqu'on le chauffe à 200° avec de la glycérine, en donnant successivement une *hexahexosane* (C₆H₁₀O₅)₆ et une *trihexosane* (C₆H₁₀O₅)₃. Nous avons recueilli quelques nouvelles données sur ces deux composés.

HEXAHEXOSANE.

Ainsi qu'il a été dit dans l'un des articles cités, il est assez difficile de débarrasser l'hexahexosane des polymères supérieurs qui l'accompagnent. On y arrive cependant au moyen de précipitations répétées par l'alcool. L'hexahexosane donne alors, même en solution aqueuse très diluée (0,5%), une coloration rouge-vif avec une solution d'iode dans l'iodure de potassium. Si, en revanche, l'hexahexosane contient encore des polymères supérieurs, la coloration est violette.

Nous avons remarqué que lorsque, dans un semblable mélange de polymères, on ajoute l'iode goutte à goutte, on voit le liquide se colorer d'abord en bleu, puis en violet, et enfin en rouge. Cela montre que c'est le polymère de poids moléculaire le plus élevé qui fixe d'abord l'iode; les polymères inférieurs ne réagissent qu'ensuite.

D'autre part, si l'on chauffe graduellement la solution lorsqu'elle a pris la teinte rouge, on voit réapparaître peu à peu le violet, puis le bleu; à plus haute température toute coloration disparaît. Si on laisse alors la solution se refroidir lentement, les teintes réapparaissent dans l'ordre inverse: bleu, violet, rouge. La stabilité des combinaisons iodées vis-à-vis de la chaleur est donc en raison directe des poids moléculaires.

Une nouvelle cryoscopie de l'hexahexosane nous a donné:

0,5155 gr. subst. — 15,5446 gr. H₂O — Abaissement 0,063°

Poids moléculaire calculé pour (C₆H₁₀O₅)₆ 972

Trouvé 974

Pouvoir rotatoire en solution aqueuse:

$c = 2,89$; $l = 2$ dm; $\alpha = + 10,01^\circ$; $[\alpha]_D = + 173,2^\circ$

L'hexahexosane se laisse filtrer sur collodion. Elle n'est pas précipitée par les divers réactifs des dextrines.

Action du bromure d'acétyle, selon le procédé de *Karrer*³⁾. 1 gr. d'hexahexosane nous a fourni 0,5 gr. d'heptacétyl-maltose. En recher-

¹⁾ *Pictet et Jahn*, *Helv.* **5**, 640 (1922).

²⁾ *Pictet et Stricker*, *Helv.* **7**, 932 (1924).

³⁾ *Helv.* **4**, 693 (1921).

chant le glucose dans la solution résiduelle, nous en avons trouvé moins de 0,05 gr. (dosé comme osazone). L'hexahexosane se comporte donc, dans cette réaction, comme l'amidon et les amyloses.

Action de l'amylase d'orge. L'amylase dont nous nous sommes servis avait été purifiée par précipitation au moyen de l'alcool et ne renfermait que des traces de maltase. Nous l'avons fait agir à la température de 25° en solution dans l'eau pure sans addition de mélange-tampon. Comme produit d'hydrolyse, nous n'avons pu isoler que du maltose.

Les quantités de maltose formées, exprimées en pour cent de la théorie, sont:

| | |
|------------------|-------|
| Après 18 heures: | 32,2% |
| 24 „ | 36,3% |
| 48 „ | 42,3% |

Action de l'émulsine. Après 35 jours à 25°, il s'est formé à peine 20% de maltose. La solution résiduelle n'est plus colorée par l'iode. Il ne nous a pas été possible d'en retirer un second produit défini.

Tous nos essais de polymérisation de l'hexahexosane sont restés sans résultat.

TRIHEXOSANE.

Nous avons hydrolysé la trihexosane à 100° par l'acide sulfurique à 5%, et dosé le glucose par titrage selon la méthode de *v. Fellenberg*¹⁾.

0, 2772 gr. de trihexosane ont donné 0,2962 gr. de glucose.

Calculé: 0,3077 gr,

On obtient donc le 96,3% de la théorie, ce qui montre que la trihexosane est bien formée uniquement de restes de glucose.

Action de l'amylase. Mêmes conditions que pour l'hexahexosane. Ici encore nous n'avons pu isoler, comme produit d'hydrolyse, que du maltose, ce qui est en parfait accord avec les résultats de *Pringsheim*²⁾.

Quantités de maltose formées, exprimées en pour cent de la théorie:

| | |
|------------------|-------|
| Après 18 heures: | 13,7% |
| 24 „ | 16,6% |
| 48 „ | 22,0% |

On voit que la trihexosane est dédoublée par l'amylase presque exactement deux fois moins vite que l'hexahexosane. C'est l'inverse de ce qui a lieu avec l'émulsine, qui attaque très rapidement la trihexosane³⁾.

Action du bromure d'acétyle. Voici le résultat de l'un de nos essais: 1 gr. de trihexosane, 0,7 gr. d'acide acétique, 10 cm³ de bromure d'acétyle. On abandonne ce mélange à lui-même pendant 4 jours à la température de 0°. On obtient 0,35 gr. d'heptacétyl-maltose.

¹⁾ Mitt. 11, 129 (1920).

³⁾ Pictet et Salzmänn, Helv. 7, 934 (1924).

²⁾ B. 57, 1581 (1924).

En recherchant le glucose dans le résidu, nous en avons trouvé 0,127 gr. (dosé comme osazone); c'est le 40% de la quantité qu'on devrait trouver en supposant 1 mol. de glucose pour 1 mol. de trihexosane.

D'autres essais nous ont donné, pour la quantité d'heptacétyl-maltose, des chiffres compris entre 0,30 et 0,35 gr.

On se rappelle que, dans les mêmes conditions, 1 gr. d'amidon fournit 0,5 gr. d'heptacétyl-maltose. Le rapport entre ces deux rendements est assez exactement 2:3.

Lausanne, Laboratoire de chimie et de bactériologie de la Station fédérale d'essais viticoles, et Genève, Laboratoire de chimie organique de l'Université.

Sur la dihexosane et la tétrahexosane

par Amé Pictet et Rachel Salzmänn.

(30. X. 25.)

Dans un précédent article¹⁾, nous avons mentionné le fait que la trihexosane est dédoublée par l'émulsine en glucose et *dihexosane*. Nous avons poursuivi l'étude de ce dernier composé.

Tout d'abord, son analyse ayant été omise dans le dit article, nous la rétablissons ici:

| | | | |
|--|----------------------------|---------|------------------------------|
| 0,1643 gr. subst. ont donné | 0,2644 gr. CO ₂ | et | 0,0933 gr. H ₂ O. |
| Calculé pour (C ₆ H ₁₀ O ₅) ₂ | C 44,42 | H 6,22% | |
| Trouvé | „ 44,22 | „ 6,35% | |

En dissolvant la dihexosane dans une très petite quantité d'acide chlorhydrique concentré et en agitant la solution avec du carbonate d'argent, nous avons obtenu un sucre réducteur. Celui-ci nous a fourni une osazone soluble dans l'eau chaude et fondant à 181°, comme celle du maltose. Le mélange des deux osazones a présenté un point de fusion de 180°.

En ajoutant à la solution aqueuse de la dihexosane une petite quantité d'amylase d'orge, et en maintenant le mélange à 30—40° pendant 96 heures, nous avons obtenu le même sucre réducteur et la même osazone (point de fusion 182°).

Ces deux essais tendaient à montrer que la dihexosane est un anhydride du maltose. Ce point a été mis hors de doute par l'expérience suivante:

En acétylant la dihexosane selon le procédé de *Freudenberg*²⁾, nous avons obtenu un acétate cristallisé, fusible à 155° et possédant la formule C₁₂H₁₄O₁₁(COCH₃)₈.

| | | | |
|--|----------------------------|---------|------------------------------|
| 0,1552 gr. subst. ont donné | 0,2832 gr. CO ₂ | et | 0,0802 gr. H ₂ O. |
| Calculé pour C ₂₈ H ₃₈ O ₁₉ | C 49,53 | H 5,65% | |
| Trouvé | „ 49,77 | „ 5,78% | |

¹⁾ Helv. 7, 934 (1924).

²⁾ B. 58, 666 (1925).

Cet acétate est identique au β -octacétyl-maltose. Son mélange avec ce dernier fond à 156°.

Nous l'avons saponifié en l'agitant à froid avec de l'eau de baryte. Après éloignement de l'excès de baryte par l'acide sulfurique, nous avons évaporé la solution dans le vide à 30°. Le résidu a été caractérisé par son pouvoir rotatoire et par le point de fusion de son osazone (181°) comme étant du maltose.

Pouvoir rotatoire en solution aqueuse:

$$c = 1,994; l = 1 \text{ dm}; \alpha \text{ (après 48 h.)} = + 2,71^{\circ}; [\alpha]_D = + 135,8^{\circ}$$

La dihexosane est donc l'un des anhydrides du maltose que prévoit la théorie, d'autres étant représentés par le *diamylose* de *Karrer* et par la maltosane de *Pictet* et *Marfort*. Nous nous efforcerons d'en établir plus complètement la constitution.

Dans la préparation de la dihexosane par l'action de l'émulsine sur la trihexosane, nous avons toujours obtenu, comme produit accessoire, un autre corps, cristallisé aussi en petits prismes incolores, mais possédant un point de fusion plus élevé (260°). On peut le séparer facilement de la dihexosane par cristallisation dans l'alcool faible, dans lequel il est moins soluble.

L'analyse et la cryoscopie de ce composé montrent qu'il constitue une *tétrahexosane* (C₆H₁₀O₅)₄.

0,1599 gr. subst. ont donné 0,2596 gr. CO₂ et 0,0897 H₂O

Calculé pour C₆H₁₀O₅ C 44,42 H 6,22%

Trouvé „ 44,28 „ 6,28%

Cryoscopie: 0,2766 gr. subst. — 17,16 gr. H₂O — abaiss. 0,046°

Poids moléculaire calculé pour (C₆H₁₀O₅)₄ 648

trouvé 647

La tétrahexosane prend évidemment naissance par polymérisation de la dihexosane au cours du traitement de la trihexosane par l'émulsine; nouvel exemple de la réversibilité de l'action d'une enzyme, ainsi que de la facilité avec laquelle les anhydrides des hexoses se polymérisent.

Pouvoir rotatoire de la tétrahexosane en solution aqueuse:

$$c = 2,921; l = 1 \text{ dm}; \alpha = + 4,75^{\circ}; [\alpha]_D = + 162,6^{\circ}$$

La tétrahexosane est, comme la dihexosane, attaquée par l'amylose, mais plus lentement. Le produit est, ici aussi, le maltose, que nous avons pu caractériser par son osazone et son acétate.

Genève, Laboratoire de chimie organique de l'Université.

Bei der Redaktion eingelaufene Bücher:

Livres reçus par la Rédaction:

Deutsche Gold- und Silber-Scheideanstalt vormals Roessler, Literarisches Büro, Alphabetisches Bücherverzeichnis, Stand vom 1. April 1925. Frankfurt a. M.

Chemical Reviews, Vol. II, number 2, July 1925, owned and controlled by the American chemical Society, Editor-in-chief *William Albert Noyes*, published by The Williams & Wilkins Company, Baltimore, U. S. A.

Illustrierter Apotheker-Kalender 1926, herausgegeben von *Fritz Ferchl*, Mittenwald, Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft m. b. H., Verlag Süddeutsche Apotheker-Zeitung, Stuttgart.

Handbuch der biologischen Arbeitsmethoden, herausgegeben von Geh. Med.-Rat Prof. Dr. *Emil Abderhalden*. Abt. I, Chemische Methoden, Teil 2, Heft 1 (Lieferung 174). *Richard Stoermer*-Rostock: Oxydation und Reduktion. Abt. IV, Angewandte chemische und physikalische Methoden, Teil 9, Heft 5 (Lieferung 176). *Ragnar Berg*-Dresden: Methodik der chemischen Stoffwechselfersuche; *Casimir Funk*-Warschau: Die Methoden der Vitaminforschung; *Alfred Schittenhelm*-Kiel und *Karl Harpuder*-Wiesbaden: Quantitative Bestimmung des Purin-Stoffwechsels. Urban & Schwarzenberg, Berlin und Wien 1925.

Contributions from the Laboratories of *Murphy & Son*, Ltd., Bureau of Bio-technology. Vol. II, Bulletin No. 14. 1925. London, Leeds and Nottingham.

Staubexplosionen, von Dr. Ing. *Paul Beyersdorfer*. Verlag von Theodor Steinkopff, Dresden und Leipzig 1925.

The undiscovered elements lighter than hydrogen and heavier than the argon analogues, by Theodore William Schaefer, M. D., Paderborn 1925.

Errata.

Helv. 8, 528, Zeile 24—22 v. u., lies „Mit dem Hesperidin steht das Luteolin-methyläther-Rhamnoglucosid insofern in Beziehung, als sein Aglykon die dem Hesperetin entsprechende ringgeschlossene Verbindung darstellt“, statt „Mit dem Hesperidin steht das Luteolin-methyläther-Rhamnoglucosid insofern in Beziehung, als es die entsprechende ringgeschlossene Verbindung darstellt“.

Liste bibliographique
des travaux de chimie faits en Suisse
1925.

Juin.

163. *Arbenz (E.)*. Zum Nachweis der beginnenden Fäulnis in Fleisch und Fleischwaren. Bern. Laboratorium des Gesundheitsamtes. — Mitt. **16**, 84.
164. *Bener (Christian)*. Synthesen in der Gruppe des Fluorflavins. Diss. Lausanne (Prof. Kehrmann).
165. *Blumenthal (Moritz)*. Elektrometrische Titrationsstudien. Prom.-Arbeit T. H. Zürich (Prof. Treadwell).
166. *Bohnenblust (Jean Pierre)*. Über die Einwirkung von Brom auf Furfurol. Diss. Bern (Dr. Zetzsche).
167. *Bosshardt (Friedrich)*. Zur Kenntnis einiger Grundreaktionen der Bleiweissdarstellung. Diss. Bern (Prof. Kohlschütter).
168. *Casparis (P.)* und *Mäder (R.)*. Studien über die Anthrachinondrogen. Basel. Pharmazeut. Inst. der Univ. — Schw. Ap. Z. **63**, 313, 330, 341.
169. *Diechmann (Gustav)*. Über indigoide Farbstoffe. Diss. Univ. Zürich (Prof. Karrer).
170. *Errera (J.)* et *Henri (Victor)*. Etude quantitative des spectres d'absorption ultraviolets des bichloréthylènes. Zürich. — C. r. **180**, 2049.
171. *Fellenberg (Th. von)* und *Schmid*. Joddüngung und Jodfütterung. Bern. Lab. des Gesundheitsamtes, und Liebefeld. Landwirtschaftl. Versuchsanstalt. — Mitt. **16**, 100.
172. *Flügel (Walter)*. Zur Kenntnis der Löslichkeit. Diss. Bern (Prof. Ephraim).
173. *Geilinger (Hans)* und *Schweizer (Karl)*. Zur Unterscheidung von Weizen- und Roggenmehlen. Bern. Lab. des Gesundheitsamtes. — Mitt. **16**, 95.
174. *Gordonoff (Toni)*. Pharmakologische Untersuchung einiger von Karrer aus natürlichen Aminosäuren abgeleiteten Choline (sogen. proteinogene Choline). Diss. Bern (Prof. Bürgi).
175. *Häbler (William T.)*. Zur Kenntnis der Isonitroso-Verbindungen. Diss. Univ. Zürich (Prof. Karrer).
176. *Hannig (Max)*. Über die Destillation von Zellulose und anderen Stoffen unter Wasserstoffdruck mit Katalysatoren. Prom.-Arbeit T. H. Zürich (Prof. Fierz).
177. *Henri (Victor)* et *Fromageot (Claude)*. Spectre d'absorption de l'acide pyruvique. Existence de formes tautomères. Zurich. — Bl. [4], **37**, 845.
178. *Henzi (Max)*. Synthese des 3'-Oxy-4'-methoxy-7,8-benzolo-flavons. Diss. Bern (Prof. Tambor).
179. *Hahn (Ernst)*. Über 4-Acetamino-o-chinon und einige Derivate desselben. Diss. Lausanne (Prof. Kehrmann).
180. *Kehrmann (F.)*. Gesammelte Abhandlungen. Bd. III. Untersuchungen über Oxonium-, Thionium- und Sulfoniumverbindungen und über Akridin- und Karbazin-farbstoffe (Leipzig) Lausanne.
181. *Leiner (Bruno)*. Untersuchungen über das Ölplasma und die Oleoplasten. Diss. Bern (Prof. Tschirch).

182. *Locher (Arthur)*. Zur Kenntnis des 1-Nitro-2-methylantrachinons. Prom.-Arbeit T. H. Zürich (Prof. Fierz).
 183. *Morgenthaler (Max)*. Über die Löslichkeit von Salzen der Zimtsäure, Benzoesäure und Paranitrobenzoesäure. Diss. Bern (Prof. Ephraim).
 184. *Müller (Hans)*. Synthese des 6-Methoxy-4'-äthoxy-2'-3'-benzolo-benzalcumaranon. Diss. Bern (Prof. Tambor).
 185. *Müller (Paul)*. Die chemische und die elektrochemische Oxydation des *as. m*-Xylidins und seines Mono- und Di-Methylderivates. Diss. Basel (Prof. Fichter).
 186. *Müller (Wilhelm)*. Kohle als Kellerbehandlungsmittel. Bern Lab. des Gesundheitsamtes. — Mitt. **16**, 77.
 187. *Pictet (Amé)*, *Scherrer (Werner)* et *Helfer (Louis)*. Sur la présence de l'argon dans les gaz de la fermentation alcoolique du glucose. Genève. — C. r. **180**, 1629.
 188. *Rosenthaler (L.)*. Über das Vorkommen von Peroxydase und Eiweiss in Traganth. Bern. — Pharm. Zentralhalle **65**, 709.
 189. *Schedler (Jack Arnold)*. Über Fluorindine und verwandte Körper. Diss. Lausanne (Prof. Kehrman).
 190. *Staudinger (H.)*. Über Autoxydation des asymm. Diphenyl-äthylens. Zürich. Chem. Inst. der Techn. Hochschule. — B. **58**, 1075.
 191. *Staudinger (H.)*. Über die Konstitution der Ozonide. Zürich. Chem. Inst. der Techn. Hochschule. — B. **58**, 1088.
 192. *Staudinger (H.)*, *Dyckerhoff (K.)*, *Klever (H. W.)* und *Ruzicka (L.)*. Über Autoxydation der Ketene. Zürich. Chem. Inst. der Techn. Hochschule. — B. **58**, 1079.
 193. *Stricker (Paul)*. Über das Isosaccharosan. Diss. Genf (Prof. Pictet).
 194. *Wanner (Erich)*. Einfluss von Methyl- und Sulfogruppen, sowie anderer Substituenten, auf die Farbe von Azofarbstoffen. Zürich. Techn. Hochschule. — Z. angew. Ch. **38**, 513. A. P.
-