

**Helvetica
Chimica
Acta**

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

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

TABLE OF CONTENTS

Volume 9 Issue 1 , Pages 3 - 1104 (1926)

Article

Über die Glycerin-phosphorsäuren aus Lecithin (p 3-23)

P. Karrer, Harry Salomon

Published Online: Oct 24 2004 8:51PM

DOI: 10.1002/hlca.19260090101

Die Spaltung der Glycerin- α -phosphorsäure in optisch aktive Formen (p 23-25)

P. Karrer, P. Benz

Published Online: Oct 24 2004 8:50PM

DOI: 10.1002/hlca.19260090102

Zur Kenntnis des Gypsophila-Sapogenins II (p 26-30)

P. Karrer, H. Lier

Published Online: Oct 24 2004 8:50PM

DOI: 10.1002/hlca.19260090103

Untersuchungen an Cellulose und Lichenin mit Hilfe der Röntgenspektren (p 31-32)

E. Ott

Published Online: Oct 24 2004 8:50PM

DOI: 10.1002/hlca.19260090104

Sur le poids moléculaire de l'amidon soluble (p 33-37)

Amé Pietet

Published Online: Oct 24 2004 8:50PM

DOI: 10.1002/hlca.19260090105

Über Schwermetallvanadate und deren Ammoniakate (p 38-51)

Fritz Ephraim, Gottfried Beck

Published Online: Oct 24 2004 8:50PM

DOI: 10.1002/hlca.19260090106

Untersuchungen über Derivate des β -Methylantrachinons. VII. Mitteilung. Über einige Nitroderivate des 1-Oxy-3-methylantrachinons und Umwandlungsprodukte derselben (p 51-59)

R. Eder, O. Manoukian

Published Online: Oct 24 2004 8:50PM

DOI: 10.1002/hlca.19260090107

Recherches sur la décahydronaphthaline et ses dérivés de substitution (p 59-67)

E. Gysin

Published Online: Oct 24 2004 8:50PM

DOI: 10.1002/hlca.19260090108

Über Phenyl- β -naphthyl-acetylen. (V. Mitteilung über Acetylderivate) (p 67-79)

Paul Ruggli, Mare Reinert

Published Online: Oct 24 2004 8:50PM

DOI: 10.1002/hlca.19260090109

Über neue Derivate des Camphol-carbinols (p 80-97)

H. Rupe, F. Fehlmann

Published Online: Oct 24 2004 8:49PM

DOI: 10.1002/hlca.19260090110

Über optisch aktive Ester des Camphoyl-carbinols und des Camphol-äthyl-alkoholes (p 97-115)

H. Rupe, J. Perret

Published Online: Oct 24 2004 8:49PM

DOI: 10.1002/hlca.19260090111

Bemerkungen zur Arbeit von Ernst Waser: Untersuchungen in der Phenylalanin-Reihe VI. Decarboxylierung des Tyrosins und des Leucins (p 115)

Géza Zemplén

Published Online: Oct 24 2004 8:49PM

DOI: 10.1002/hlca.19260090112

Die Konfiguration des *d*-Quercits (p 116-117)

P. Karrer

Published Online: Oct 24 2004 8:49PM

DOI: 10.1002/hlca.19260090113

Höhere Terpenverbindungen XXVII. Zur Kenntnis der Azulene (p 118-140)

L. Ruzicka, E. A. Rudolph

Published Online: Oct 24 2004 8:50PM

DOI: 10.1002/hlca.19260090114

Über die Konstitution der Teresantalsäure (p 140-144)

L. Ruzicka, Fr. Liebl

Published Online: Oct 24 2004 8:50PM

DOI: 10.1002/hlca.19260090115

Über die thermische Zersetzung unsymmetrischer Diacyl-Peroxyde (p 144-152)

Fr. Fichter, Hans Erlenmeyer

Published Online: Oct 24 2004 8:50PM

DOI: 10.1002/hlca.19260090116

Le phénomène de la teinture de la soie à 'acétate de cellulose II

(p 152-173)

Valentin Kartaschoff

Published Online: Oct 24 2004 8:50PM

DOI: 10.1002/hlca.19260090117

Die Wirkung einiger Reinigungsmethoden auf Xylol als Lösungsmittel für katalytische Reduktionen (p 173-177)

Fritz Zetsche, Olga Arnd

Published Online: Oct 24 2004 8:50PM

DOI: 10.1002/hlca.19260090118

Die Brauchbarkeit verschiedener Lösungsmittel für die katalytische Aldehydsynthese aus Säurechloriden (p 177-181)
Fritz Zetsche, Florian Enderlin, Christian Flütsch, Ernst Menzi
Published Online: Oct 24 2004 8:50PM
DOI: 10.1002/hlca.19260090119

Beitrag zur katalytischen Reduktion einiger Säurechloride (p 182-185)
Fritz Zetsche, Christian Flütsch, Florian Enderlin, Alfred Loosli
Published Online: Oct 24 2004 8:50PM
DOI: 10.1002/hlca.19260090120

Untersuchungen über den Cupren-teer. Beitrag zur Kenntnis pyrogener Acetylenkondensationen (p 185-199)
P. Schläpfer, O. Stadler
Published Online: Oct 24 2004 8:50PM
DOI: 10.1002/hlca.19260090121

Miscellaneous

Bei der Redaktion eingelaufene Bücher (p 200)
Published Online: Oct 24 2004 8:50PM
DOI: 10.1002/hlca.19260090122

Liste Bibliographique

Liste bibliographique des travaux de chimie faits en Suisse 1925 (p 201-204)
Published Online: Oct 24 2004 8:50PM
DOI: 10.1002/hlca.19260090123

Article

Du dosage de l'azote ammoniacal dans les engrais (p 205-216)
F. Chastellain
Published Online: Oct 24 2004 8:50PM
DOI: 10.1002/hlca.19260090124

Über Carbazone. VI. Mitteilung über farbige Derivate des Tetraphenyl-methans (p 216-220)
F. Kehrmann, Friedrich Brunner
Published Online: Oct 24 2004 8:50PM
DOI: 10.1002/hlca.19260090125

Versuch zur Synthese von Carbazinderivaten des Naphthalins. VII. Mitteilung über farbige Derivate des Tetraphenyl-methans (p 221-222)
F. Kehrmann, Friedrich Brunner
Published Online: Oct 24 2004 8:50PM
DOI: 10.1002/hlca.19260090126

Einige Beobachtungen über Beziehungen des Fluoreszenzlichtes und der Lösungsfarben der Amino-carbazone in verschiedenen farblosen Lösungsmitteln zu anderen optischen Eigenschaften dieser Lösungsmittel. VIII. Mitteilung über farbige Derivate des Tetraphenyl-methans (p 222-226)
F. Kehrmann, H. Goldstein, F. Brunner
Published Online: Oct 24 2004 8:50PM
DOI: 10.1002/hlca.19260090127

Über einige neue Derivate des Diphenyl-carbazins. IX. Mitteilung über farbige Derivate des Tetraphenyl-methans (p 227-230)
F. Kehrmann, Peter Tschudi, Jean Tschui
Published Online: Oct 24 2004 8:50PM
DOI: 10.1002/hlca.19260090128

Zur Kenntnis des Kohlenstoffringes I. Über die Konstitution des Zibetons (p 230-248)

L. Ruzicka

Published Online: Oct 24 2004 8:50PM

DOI: 10.1002/hlca.19260090129

Zur Kenntnis des Kohlenstoffringes II. Synthese der carbocyclischen Ketone vom Zehner- bis zum Achtzehnering (p 249-264)

L. Ruzicka, M. Stoll, H. Schinz

Published Online: Oct 24 2004 8:50PM

DOI: 10.1002/hlca.19260090130

Préparation d'acides polyméthylène-dicarboniques de 11 à 9 atomes de carbone et de quelques-uns de leurs dérivés (p 264-278)

Philippe Chuit

Published Online: Oct 24 2004 8:50PM

DOI: 10.1002/hlca.19260090131

Elektrochemische Oxydation von im Kern chlorierten aromatischen Kohlenwasserstoffen (p 279-287)

Fr. Fichter, Max Adler

Published Online: Oct 24 2004 8:50PM

DOI: 10.1002/hlca.19260090132

Eine Dehydrierungsmethode für Alkohole (p 288-291)

Fritz Zetzsche, Plinio Zala

Published Online: Oct 24 2004 8:50PM

DOI: 10.1002/hlca.19260090133

Einige Umwandlungsprodukte des Dibenzoyl-d-weinsäureanhydrids (p 291-297)

Fritz Zetzsche, Max Hubacher

Published Online: Oct 24 2004 8:50PM

DOI: 10.1002/hlca.19260090134

Untersuchungen über organische Phosphorsäureverbindungen II. Einige Ester des Nitro-isobutyl-glycerins (p 297-300)

Fritz Zetzsche, E. Zurbrügg

Published Online: Oct 24 2004 8:50PM

DOI: 10.1002/hlca.19260090135

Über die Konfiguration der d-Glutaminsäure, des d-Ornithins und d-Lysins (p 301-323)

P. Karrer, K. Escher, Rose Widmer

Published Online: Oct 24 2004 8:50PM

DOI: 10.1002/hlca.19260090136

Zur Kenntnis einiger natürlicher Aminosäuren (p 323-331)

P. Karrer, Maximilian Ehrenstein

Published Online: Oct 24 2004 8:50PM

DOI: 10.1002/hlca.19260090137

Über den enzymatischen Abbau des Xylans (p 332-336)

Maximilian Ehrenstein

Published Online: Oct 24 2004 8:50PM

DOI: 10.1002/hlca.19260090138

Überführung einer β -Aminosäure in ein Metoxazinderivat (p 336-339)

P. Karrer, E. Miyamichi

Published Online: Oct 24 2004 8:50PM

DOI: 10.1002/hlca.19260090139

Zur Kenntnis des Kohlenstoffringes III. Über die Gewinnung des Cyclo-octanons aus Azelainsäure (p 339-354)

L. Ruzicka, W. Brugger

Published Online: Oct 24 2004 8:50PM

DOI: 10.1002/hlca.19260090140

Gleichgewicht von Milchsäure und Milchsäure-anhydrid in Handelsmilchsäure (p 355-364)

R. Eder, F. Kutter

Published Online: Oct 24 2004 8:50PM

DOI: 10.1002/hlca.19260090141

Über die Baumwoll-affinität von Derivaten des Dehydro-thiotoluidins und Primulins. (V. Mitteilung über Färbvorgänge) (p 364-378)

Paul Ruggli, Sal. Max Pestalozzi

Published Online: Oct 24 2004 8:50PM

DOI: 10.1002/hlca.19260090142

Nachweis des krystallinen Charakters der Acetyl-cellulose. (Roentgen-spektrometrische Untersuchung) (p 378-379)

E. Ott

Published Online: Oct 24 2004 8:50PM

DOI: 10.1002/hlca.19260090143

Über chemische Reduktion von Kaffein und Theobromin zu den Desoxykörpern (p 380-383)

Fr. Fichter, Walter Kern

Published Online: Oct 24 2004 8:50PM

DOI: 10.1002/hlca.19260090144

Bei der Redaktion eingelaufene Bücher

Bei der Redaktion eingelaufene Bücher (p 384)

Published Online: Oct 24 2004 8:50PM

DOI: 10.1002/hlca.19260090145

Erratum

Errata (p 384)

Published Online: Oct 24 2004 8:50PM

DOI: 10.1002/hlca.19260090146

Liste Bibliographique

Liste bibliographique des travaux de chimie faits en Suisse 1925 (p 385-388)

Published Online: Oct 24 2004 8:51PM

DOI: 10.1002/hlca.19260090147

Article

Zur Kenntnis des Kohlenstoffringes IV. Über die Gewinnung des Cyclo-nonanons aus Sebacinsäure (p 389-398)

L. Ruzicka, W. Brugger

Published Online: Oct 24 2004 8:51PM

DOI: 10.1002/hlca.19260090148

Zur Kenntnis des Kohlenstoffringes V. Über die Ringerweiterung vom acht- zum neungliedrigen Kohlenstoffring (p 399-408)

L. Ruzicka, W. Brugger

Published Online: Oct 24 2004 8:51PM

DOI: 10.1002/hlca.19260090149

La décomposition du protoxyde d'azote aux températures élevées (p 409-414)

E. Briner, Ch. Meiner, A. Rothen

Published Online: Oct 24 2004 8:51PM

DOI: 10.1002/hlca.19260090150

Pufferstudien I. Pufferungskapazität und biochemische Wirkung (p 414-419)

Hans Moser

Published Online: Oct 24 2004 8:51PM

DOI: 10.1002/hlca.19260090151

Untersuchungen über organische Phosphorsäureverbindungen III. Eine Eisenbestimmungsmethode I (p 420-428)

Fritz Zetzsche, Marcel Nachmann

Published Online: Oct 24 2004 8:51PM

DOI: 10.1002/hlca.19260090152

Elektrochemische Oxydationen in der Puringruppe (p 429-441)

Fr. Fichter, Walter Kern

Published Online: Oct 24 2004 8:51PM

DOI: 10.1002/hlca.19260090153

Sur l'oxydation du 4-acétamino-1-naphtol (p 442-443)

Fritz Ullmann

Published Online: Oct 24 2004 8:51PM

DOI: 10.1002/hlca.19260090154

Synthésés du gentiobiose (p 444-445)

Alfred Georg, Amé Pictet

Published Online: Oct 24 2004 8:51PM

DOI: 10.1002/hlca.19260090155

Über die Konstitution und Konfiguration der Pulvinsäuren und Vulpinsäuren (p 446-457)

P. Karrer, K. A. Gehrckens, W. Heuss

Published Online: Oct 24 2004 8:51PM

DOI: 10.1002/hlca.19260090156

Über Nicotone (p 458-461)

P. Karrer, T. Takahashi

Published Online: Oct 24 2004 8:51PM

DOI: 10.1002/hlca.19260090157

Über einige Derivate des Dihyronicotins (p 461-463)

P. Karrer, Angela Widmer

Published Online: Oct 24 2004 8:51PM

DOI: 10.1002/hlca.19260090158

Zur Kenntnis des 1-Aceto-2-naphtols (p 463-466)

J. Tambor, Gottfried Plattner, Clemens Zäch

Published Online: Oct 24 2004 8:51PM

DOI: 10.1002/hlca.19260090159

Oxydationen mit Fluor II. Darstellung von Ammoniumpersulfat (p 467-469)

Fr. Fichter, Karl Humpert

Published Online: Oct 24 2004 8:51PM

DOI: 10.1002/hlca.19260090160

Ein Beitrag zur analytischen Bestimmung des Fluorions. (2. Mitteilung) (p 470-485)

W. D. Treadwell, A. Köhl

Published Online: Oct 24 2004 8:51PM

DOI: 10.1002/hlca.19260090161

Sur quelques dérivés de l'ortho-benzoquinone (p 485-491)

F. Kehrmann, Nicolas Poehl

Published Online: Oct 24 2004 8:51PM

DOI: 10.1002/hlca.19260090162

Sur quelques sels "oxonium" dérivés du benzopyrane
(p 491-499)

F. Kehrmann, Maurice Rieder

Published Online: Oct 24 2004 8:51PM

DOI: 10.1002/hlca.19260090163

Zur Kenntnis des Kohlenstoffringes VI. Über die relative
Bildungsleichtigkeit, die relative Beständigkeit und den
räumlichen Bau der gesättigten Kohlenstoffringe (p 499-520)

L. Ruzicka, W. Brugger, M. Pfeiffer, H. Schinz, M. Stoll

Published Online: Oct 24 2004 8:51PM

DOI: 10.1002/hlca.19260090164

Oxydationen mit Fluor III. Einwirkung von Fluor auf trockene
Bisulfate und Sulfate; Nachweis der Fluorsulfonate (p 521-525)

Fr. Fichter, Karl Humpert

Published Online: Oct 24 2004 8:51PM

DOI: 10.1002/hlca.19260090165

Miscellaneous

Bei der Redaktion eingelaufene Bücher (p 525)

Published Online: Oct 24 2004 8:51PM

DOI: 10.1002/hlca.19260090166

Jahresbericht der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft
1925 (p 526)

P. Karrer

Published Online: Oct 24 2004 8:51PM

DOI: 10.1002/hlca.19260090167

Bericht zur Jahresrechnung per 31. Dezember 1925
(p 527-528)

G. Engi

Published Online: Oct 24 2004 8:51PM

DOI: 10.1002/hlca.19260090168

Article

Über Isopren und Kautschuk. 9. Mitteilung. Über die Bildung
von Cyclokautschuk aus Kautschukhydrohalogeniden
(p 529-549)

H. Staudinger, W. Widmer

Published Online: Oct 24 2004 8:51PM

DOI: 10.1002/hlca.19260090169

Über Isopren und Kautschuk. 10. Mitteilung. Verhalten des
Kautschuks beim Erhitzen (p 549-557)

H. Staudinger, E. Geiger

Published Online: Oct 24 2004 8:51PM

DOI: 10.1002/hlca.19260090170

Über acidimetrische Titration und Zusammensetzung der
Handelsmilchsäure (p 557-578)

R. Eder, F. Kutter

Published Online: Oct 24 2004 8:51PM

DOI: 10.1002/hlca.19260090171

Über 5- und 4-Nitro-isatin (p 578-582)

H. Rupe, Leo Kersten

Published Online: Oct 24 2004 8:51PM

DOI: 10.1002/hlca.19260090172

Über einige Methylenderivate des Menthons (p 582-591)

H. Rupe, A. W. Gubler

Published Online: Oct 24 2004 8:51PM

DOI: 10.1002/hlca.19260090173

Amidierung der Baumwolle (p 591-597)

P. Karrer, W. Wehrli

Published Online: Oct 24 2004 8:51PM

DOI: 10.1002/hlca.19260090174

Über die Zerlegung der Glycerin α -phosphorsäure in optische Isomere II (p 598-602)

P. Karrer, P. Benz

Published Online: Oct 24 2004 8:51PM

DOI: 10.1002/hlca.19260090175

Oxydationen mit Fluor IV. Qualitative und quantitative Verfolgung der Einwirkung von Fluor auf Lösungen von Bisulfaten und Sulfaten (p 602-611)

Fr. Fichter, Karl Humpert

Published Online: Oct 24 2004 8:51PM

DOI: 10.1002/hlca.19260090176

Sur l'isomaltose (p 612-625)

Alfred Georg, Amé Pictet

Published Online: Oct 24 2004 8:51PM

DOI: 10.1002/hlca.19260090177

Über die Volumverhältnisse bei Kobaltliaken (p 626-631)

Fritz Ephraim, Oscar Schütz

Published Online: Oct 24 2004 8:51PM

DOI: 10.1002/hlca.19260090178

Der krystalline Aufbau von Acetyl- und Nitrocellulose (p 631-633)

R. O. Herzog

Published Online: Oct 24 2004 8:51PM

DOI: 10.1002/hlca.19260090179

Bemerkung zur Arbeit von R. O. Herzog über Acetyl- und Nitrocellulose (p 633)

E. Ott

Published Online: Oct 24 2004 8:51PM

DOI: 10.1002/hlca.19260090180

Sur la formation de l'oxyde d'azote aux températures élevées (p 634-648)

E. Briner, J. Boner, A. Rothen

Published Online: Oct 24 2004 8:51PM

DOI: 10.1002/hlca.19260090181

Notiz über die Darstellung von Kaliumphenolat (p 648-650)

Hans Erlenmeyer

Published Online: Oct 24 2004 8:51PM

DOI: 10.1002/hlca.19260090182

Zur Kenntnis der Flechtenbestandteile I. Die Konstitution des Atranorins (p 650-669)

Alexander St. Pfau

Published Online: Oct 24 2004 8:51PM

DOI: 10.1002/hlca.19260090183

Über den Einfluss der Lösungsmittel auf die Bildung der Methyl-naphthyl-ketone (p 669-671)

Alexander St. Pfau, Alfred Ofner

Published Online: Oct 24 2004 8:51PM

DOI: 10.1002/hlca.19260090184

Miscellaneous

Ungesättigte Aldehyde aus Acetylen-alkoholen (p 672)

H. Rupe, E. Kambli

Published Online: Oct 24 2004 8:51PM

DOI: 10.1002/hlca.19260090185

Article

Über Acetylierung von Derivaten des Diphenylamins mit Essigsäure-anhydrid und Zinkchlorid (p 673-675)

F. Kehrmann, E. Baumgartner

Published Online: Oct 24 2004 8:51PM

DOI: 10.1002/hlca.19260090186

Untersuchungen über Derivate des β -Methylantrachinons. VIII. Mitteilung. Bromierung des 1,8-Dinitro-2-methylantrachinon (p 676-678)

R. Eder, O. Manoukian

Published Online: Oct 24 2004 8:51PM

DOI: 10.1002/hlca.19260090187

Untersuchungen über Derivate des β -Methylantrachinons. IX. Mitteilung. Über die Einwirkung von Sulfit auf 1,5- und 1,8-Dinitro-2-methylantrachinon (p 679)

R. Eder, O. Manoukian

Published Online: Oct 24 2004 8:51PM

DOI: 10.1002/hlca.19260090188

Glucoside XII. Abbau von β -Methyl-cellobiosid in β -Methylglucosid (p 680-681)

P. Karrer, M. Tschan

Published Online: Oct 24 2004 8:51PM

DOI: 10.1002/hlca.19260090189

Über die anodische Bildung von Kohlenstofftetrafluorid bei der technischen Aluminiumgewinnung (p 681-691)

W. D. Treadwell, A. Köhl

Published Online: Oct 24 2004 8:51PM

DOI: 10.1002/hlca.19260090190

Oxydationen mit Fluor V. Die Einwirkung von Fluor auf Alkaliacetate und die Kolbe'sche Kohlenwasserstoffsynthese (p 692-697)

Fr. Fichter, Karl Humpert

Published Online: Oct 24 2004 8:51PM

DOI: 10.1002/hlca.19260090191

Liste Bibliographique

Liste bibliographique des travaux de chimie faits en Suisse 1925 (p 698-704)

Published Online: Oct 24 2004 8:51PM

DOI: 10.1002/hlca.19260090192

Miscellaneous

Bei der Redaktion eingelaufene Bücher (p 704)

Published Online: Oct 24 2004 8:51PM

DOI: 10.1002/hlca.19260090193

Erratum

Errata (p 704)

Published Online: Oct 24 2004 8:51PM

DOI: 10.1002/hlca.19260090194

Article

Untersuchungen über organische Phosphorsäureverbindungen IV. Eine Eisenbestimmungsmethode II (p 705-708)

Fritz Zetsche, Marcel Nachmann

Published Online: Oct 24 2004 8:51PM

DOI: 10.1002/hlca.19260090195

Untersuchungen über organische Phosphorsäureverbindungen V (p 708-714)

Fritz Zetsche, Fritz Aeschlimann

Published Online: Oct 24 2004 8:51PM

DOI: 10.1002/hlca.19260090196

Zur Kenntnis des Kohlenstoffringes VII. Über die Konstitution des Muscons (p 715-729)

L. Ruzicka

Published Online: Oct 24 2004 8:51PM

DOI: 10.1002/hlca.19260090197

Reaktionsgeschwindigkeit und Konstitutionseinfluss bei der Benzoylierung einwertiger Phenole (p 730-765)

August L. Bernoulli, Alexander St. Goar

Published Online: Oct 24 2004 8:51PM

DOI: 10.1002/hlca.19260090198

Quelques dérivés de l'acide phényl-anthranilique I (p 765-772)

Henri Goldstein, Wilhelm Rodel

Published Online: Oct 24 2004 8:51PM

DOI: 10.1002/hlca.19260090199

Synthèses dans la classe des carbazines I (p 772-776)

Henri Goldstein, Wilhelm Rodel

Published Online: Oct 24 2004 8:50PM

DOI: 10.1002/hlca.192600901100

Recherches sur les azoxines II (p 776-783)

Henri Goldstein, Hélène Radovanovitch

Published Online: Oct 24 2004 8:49PM

DOI: 10.1002/hlca.192600901101

Etude du 4-anilino-1-amino-2-naphtol (p 783-785)

Henri Goldstein, Hélène Radovanovitch

Published Online: Oct 24 2004 8:49PM

DOI: 10.1002/hlca.192600901102

Pouvoir floculant des anions organiques (p 785-792)

E. Herrmann

Published Online: Oct 24 2004 8:49PM

DOI: 10.1002/hlca.192600901103

Sur l'uréthane de la p-anisidine et ses produits de nitration (p 793-798)

Frédéric Reverdin

Published Online: Oct 24 2004 8:49PM

DOI: 10.1002/hlca.192600901104

Bemerkung zu "Der krystalline Aufbau von Acetyl- und Nitrocellulose" (p 798)

R. O. Herzog

Published Online: Oct 24 2004 8:49PM

DOI: 10.1002/hlca.192600901105

Beitrag zur qualitativen organisch-chemischen Analyse I. 3,5-Dinitro-benzoylchlorid als Reagens auf Alkohole etc.

(p 799-803)

Tadeus Reichstein

Published Online: Oct 24 2004 8:50PM

DOI: 10.1002/hlca.192600901106

Beitrag zur qualitativen organisch-chemischen Analyse II. Anthrachinon- β -carbonsäure-chlorid als Reagens auf Alkohole etc. (p 803-806)

Tadeus Reichstein

Published Online: Oct 24 2004 8:49PM

DOI: 10.1002/hlca.192600901107

Synthèse du mélibiose (p 806-809)

Amé Pictet, Hans Vogel

Published Online: Oct 24 2004 8:49PM

DOI: 10.1002/hlca.192600901108

Sur une hétéro-lévulosane (p 809-814)

Amé Pictet, Jean Chavan

Published Online: Oct 24 2004 8:49PM

DOI: 10.1002/hlca.192600901109

Sur une nouvelle décahydro-isoquinoléne (p 814-819)

Louis Helfer

Published Online: Oct 24 2004 8:49PM

DOI: 10.1002/hlca.192600901110

Über die Reaktion von Di-benzoyl-peroxyd mit Jod (p 819-822)

Hans Erlenmeyer

Published Online: Oct 24 2004 8:49PM

DOI: 10.1002/hlca.192600901111

Pufferstudien II. Titerbestimmung von Pufferlösungen (p 823-826)

A. Augsberger

Published Online: Oct 24 2004 8:49PM

DOI: 10.1002/hlca.192600901112

Das Schublehrenkolorimeter und die Bestimmung kleinster Mengen von Ammoniak, Nitrit, Blei und Eisen (p 827-840)

August L. Bernoulli

Published Online: Oct 24 2004 8:49PM

DOI: 10.1002/hlca.192600901113

Höhere Terpenverbindungen XXVIII. Zur Kenntnis des Elemols (p 841-859)

L. Ruzicka, M. Pfeiffer

Published Online: Oct 24 2004 8:49PM

DOI: 10.1002/hlca.192600901114

Über Oxime von Amino- und Oxy-chinonen der Benzolreihe (p 859-866)

F. Kehrman, Max Sterchi

Published Online: Oct 24 2004 8:49PM

DOI: 10.1002/hlca.192600901115

Nouvelles synthèses de matières colorantes azoxiniques (p 866-880)

F. Kehrman, Edouard Grillet, Pierre Borgeaud

Published Online: Oct 24 2004 8:50PM

DOI: 10.1002/hlca.192600901116

Spectres d'absorption dans le visible de quelques matières colorantes oxaziniques (p 881-885)

F. Kehrmann, Pierre Borgeaud

Published Online: Oct 24 2004 8:49PM

DOI: 10.1002/hlca.192600901117

Über erschöpfende Chromsäure-Oxydation hydrierter, cyclischer Basen (p 886-891)

P. Karrer, Angela Widmer

Published Online: Oct 24 2004 8:49PM

DOI: 10.1002/hlca.192600901118

Erschöpfende Chromsäure-oxydation des α -Methyl-pyrrolidins (p 892-893)

T. Takahashi

Published Online: Oct 24 2004 8:49PM

DOI: 10.1002/hlca.192600901119

Polysaccharide XXXV. Weitere Beiträge zum enzymatischen Abbau der Kunstseide und nativer Cellulose (p 893-905)

P. Karrer, P. Schubert

Published Online: Oct 24 2004 8:49PM

DOI: 10.1002/hlca.192600901120

Sur les combinaisons d'addition entre les phénols et l'ammoniac I (p 905-912)

E. Briner, O. Agathon, A. Ferrero

Published Online: Oct 24 2004 8:49PM

DOI: 10.1002/hlca.192600901121

Détermination de la densité du systèmes acétone-eau á 0 degrés (p 913)

Ph. Naville

Published Online: Oct 24 2004 8:49PM

DOI: 10.1002/hlca.192600901122

Über das Volumen der unverbundenen Halogenatome oder -ionen (p 914-919)

Fritz Ephraim, Oscar Schütz

Published Online: Oct 24 2004 8:49PM

DOI: 10.1002/hlca.192600901123

Über die Abhängigkeit der Bildungswärme von Salzen vom Volumen der Komponenten (p 920-923)

Oscar Schütz, Fritz Ephraim

Published Online: Oct 24 2004 8:49PM

DOI: 10.1002/hlca.192600901124

Liste Bibliographique

Liste bibliographique des travaux de chimie faits en Suisse 1925 (p 924-927)

Published Online: Oct 24 2004 8:49PM

DOI: 10.1002/hlca.192600901125

Miscellaneous

Bei der Redaktion eingelaufene Bücher (p 928)

Published Online: Oct 24 2004 8:50PM

DOI: 10.1002/hlca.192600901126

Article

Über o,o'-Disulfosäuren der Stilben-, Tolan- und Desoxybenzoinreihe. (VI. Mitteilung über Acetylderivate) (p 929-950)

Paul Ruggli, Eduard Peyer

Published Online: Oct 24 2004 8:49PM

DOI: 10.1002/hlca.192600901127

Sur la conductibilité de l'eau régale stabilisée (p 951-956)

E. Briner, R. Heberlein, A. Rothen

Published Online: Oct 24 2004 8:49PM

DOI: 10.1002/hlca.192600901128

Recherches sur l'obtention des amines aromatiques par voie catalytique. II. Obtention des toluidines et de la phénylène-diamine (p 956-958)

E. Briner, A. Ferrero, H. Paillard

Published Online: Oct 24 2004 8:49PM

DOI: 10.1002/hlca.192600901129

Recherches sur les azoxines III (p 959-961)

Henri Goldstein, Hélène Radovanovitch

Published Online: Oct 24 2004 8:49PM

DOI: 10.1002/hlca.192600901130

Höhere Terpenverbindungen XXIX. Über den Manilakopal (p 962-978)

L. Ruzicka, R. Steiger, H. Schinz

Published Online: Oct 24 2004 8:49PM

DOI: 10.1002/hlca.192600901131

Untersuchungen über organische Phosphorsäureverbindungen VI. Eine Eisenbestimmungsmethode III (p 979-980)

Fritz Zetzsche, Marcel Nachmann

Published Online: Oct 24 2004 8:49PM

DOI: 10.1002/hlca.192600901132

Die katalytische Hydrierung einiger Cyanverbindungen (p 980-991)

H. Rupe, Alfons Heckendorf

Published Online: Oct 24 2004 8:49PM

DOI: 10.1002/hlca.192600901133

Über die Synthese eines höheren Homologen des Curcumons und eines Dimethyl-keto-tetrahydro-naphtalins (p 992-1000)

H. Rupe, Fr. Schütz

Published Online: Oct 24 2004 8:49PM

DOI: 10.1002/hlca.192600901134

Über die katalytische Reduktion des Oxymethylen-hydrindons und seine Kondensation mit Phenyl-hydroxylamin (p 1001-1008)

H. Rupe, H. Wieland

Published Online: Oct 24 2004 8:49PM

DOI: 10.1002/hlca.192600901135

Zur Kenntnis des Kohlenstoffringes VIII. Weitere Beiträge zur Konstitution des Muscons (p 1008-1017)

L. Ruzicka

Published Online: Oct 24 2004 8:50PM

DOI: 10.1002/hlca.192600901136

Über das Verhalten von schwer löslichen Metalloxyden in den Lösungen ihrer Salze. Zur Kenntnis der Magnesiumoxyd-Zemente I (p 1018-1049)

W. Feitknecht

Published Online: Oct 24 2004 8:49PM

DOI: 10.1002/hlca.192600901137

Über einige Derivate des Isatins und des 4-Nitro-isatins (p 1049-1059)

H. Rupe, K. Apotheker

Published Online: Oct 24 2004 8:50PM

DOI: 10.1002/hlca.192600901138

Über zwei neue Alkaloide aus der Yohimbérinde (p 1059-1062)

P. Karrer, Harry Salomon

Published Online: Oct 24 2004 8:50PM

DOI: 10.1002/hlca.192600901139

Notiz über die alkalische Verseifung der **d**-Lysursäure
(p 1063-1066)

P. Karrer, Maximilian Ehrenstein

Published Online: Oct 24 2004 8:50PM

DOI: 10.1002/hlca.192600901140

Notiz über 5-Oxymethyl-furfurol (p 1066-1068)

Tadeus Reichstein

Published Online: Oct 24 2004 8:50PM

DOI: 10.1002/hlca.192600901141

Beitrag zur Elektrolyse des Glases I (p 1069-1073)

Hans Hurter

Published Online: Oct 24 2004 8:50PM

DOI: 10.1002/hlca.192600901142

Recherches dans la série de l'acide undécylénique et de
ses homologues (I) (p 1074-1093)

P. Chuit, F. Boelsing, J. Hausser, G. Malet

Published Online: Oct 24 2004 8:50PM

DOI: 10.1002/hlca.192600901143

Oxydationen mit fluor VI. Darstellung von Kobaltisulfat
(p 1093-1096)

Fr. Fichter, Herbert Wolfmann

Published Online: Oct 24 2004 8:50PM

DOI: 10.1002/hlca.192600901144

Die elektrochemische Oxydation der Benzolhomologen III.
p-Xylol (p 1097-1101)

Fr. Fichter, Max Rinderspacher

Published Online: Oct 24 2004 8:50PM

DOI: 10.1002/hlca.192600901145

Miscellaneous

Bei der Redaktion eingelaufene Bücher (p 1101)

Published Online: Oct 24 2004 8:50PM

DOI: 10.1002/hlca.192600901146

Erratum

Errata (p 1101)

Published Online: Oct 24 2004 8:50PM

DOI: 10.1002/hlca.192600901147

Liste Bibliographique

Liste bibliographique des travaux de chimie faits en Suisse
1926 (p 1102-1104)

Published Online: Oct 24 2004 8:50PM

DOI: 10.1002/hlca.192600901148

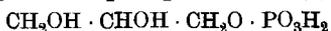
Über die Glycerin-phosphorsäuren aus Lecithin

von P. Karrer und Harry Salomon.

(26. XI. 25.)

I.

Die Konstitution der Glycerin-phosphorsäure, welche die Grundlage des Lecithins, und speziell des Ei-Lecithins, bildet, schien mit dem Augenblick gelöst, als *Willstätter* und *Lüdecke*¹⁾ zeigten, dass sie schwache optische Aktivität besitzt; denn solche war nur mit der Konstitution einer Glycerin- α -phosphorsäure (I) vereinbar.



I



II

Die beiden Forscher isolierten ein Bariumsalz mit der spez. Drehung $[\alpha]_{\text{D}} = -1,7^{\circ}$ und ein ebensolches Calciumsalz, für das sie fanden $[\alpha]_{\text{D}} = -2,1^{\circ}$.

Indessen zeigte sich später, dass in den Löslichkeitsverhältnissen der Bariumsalze von synthetischer Glycerin- α -phosphorsäure, Glycerin- β -phosphorsäure (II) und Glycerin-phosphorsäure aus Lecithin grosse Unterschiede bestehen. *d,l*-Glycerin- α -phosphorsaures Barium löst sich in Wasser von 16^o nur zu 1,87%²⁾. Das Bariumsalz der Glycerin- β -phosphorsäure ist in mehreren krystallisierten Modifikationen bekannt; ihre Löslichkeiten in Wasser von 21^o betragen 3,5%, 4,3%, 5,2%³⁾. Von dem mit Alkohol gefällten amorphen Bariumsalz der Glycerin-phosphorsäure aus Ei-Lecithin nehmen aber 100 Teile Wasser bei 17^o bis 50 Teile auf, und die von *Lüdecke* daraus isolierte krystallisierte Fraktion⁴⁾ besass immer noch eine Wasserlöslichkeit von 8,5%. Ähnliche Differenzen bestehen in den Löslichkeiten der Calciumsalze der natürlichen und synthetischen Glycerin-phosphorsäuren.

Die Frage nach der Einheitlichkeit der Lecithin-Glycerin-phosphorsäure wurde zuerst in der Arbeit von *Power* und *Tutin*⁵⁾ aufgerollt; sie bezweifelten die Reinheit des von *Willstätter* und *Lüdecke* aus Ei-Lecithin isolierten glycerin-phosphorsauren Bariums und bemerkten, dass die beobachtete Aktivität die Gegenwart der symmetrischen Säure nicht ausschliesse.

¹⁾ B. **37**, 3753 (1904).

²⁾ Vergl. *E. Fischer* und *E. Pfähler*, B. **53**, 1617 (1920), die eine Löslichkeit von 1,3% finden.

³⁾ *Bailly*, Ann. chim. [9] **6**, 96 (1916), und zwar 234 ff.

⁴⁾ Diss. München 1905, S. 31.

⁵⁾ *Power*, *Tutin*, Soc. **87**, 249 (1905); *Tutin*, *Hann*, Soc. **89**, 1749 (1906).

Später haben *Fourneau* und *Piettre*¹⁾ das entsprechende Calciumsalz aus Lecithin hergestellt und es in zwei Fraktionen zerlegt, von denen die eine krystallisierte. Sie sprachen daher die Vermutung aus, die Glycerin-phosphorsäure aus Lecithin sei eine Mischung von α - und β -Säure. Es war ihnen nicht möglich, an ihren Präparaten optische Aktivität nachzuweisen.

In einer sehr eingehenden und interessanten Untersuchung hat sich später *O. Bailly*²⁾ mit diesem Problem befasst. Er wies zunächst nach, dass das „krystallisierte glycerin-phosphorsaure Natrium“ des Handels, das nach einem Patent (F. P. 373112) von *Poulenc frères* (1907) hergestellt wird, eine Mischung zweier strukturisomerer glycerin-phosphorsaurer Salze ist; der eine Anteil krystallisiert, der andere nicht. Die krystallisierte Verbindung wurde als glycerin- β -phosphorsaures Natrium, die nicht krystallisierende als Salz der α -Glycerin-phosphorsäure angesprochen. Dann zeigte *Bailly*, dass man dieselben zwei Verbindungen, eine krystallisierte und eine amorphe, auch aus dem Ei- und Gehirn-Lecithin isolieren kann, so dass er mit Bestimmtheit die Ansicht vertrat, die Lecithine seien teils auf die Glycerin- α -phosphorsäure, teils auf Glycerin- β -phosphorsäure zurückzuführen. In welchen quantitativen Verhältnissen die beiden Säuren hier auftreten, konnte er nicht genau ermitteln. „Plusieurs séries d'essais effectués dans des conditions différentes m'ont conduit à des résultats différents“; er begnügt sich daher festzustellen, dass das krystallisierte (β -) Salz überwiegt. Übrigens waren auch seine Präparate optisch inaktiv.

Die Arbeiten *Bailly's* haben nicht genügende Beachtung gefunden. In fast allen modernen Lehrbüchern ist dem Lecithin nach wie vor die Glycerin- α -phosphorsäure zugrunde gelegt. Das dürfte vielleicht damit zusammenhängen, dass die Konstitutionsbeweise, die *Bailly* für seine beiden strukturisomeren Natriumsalze anführt, sich auf folgende Angaben beschränken:

Die Glycerin- α -phosphorsäure soll durch Oxydation mit Brom ein Derivat des Dioxy-acetons liefern, $\text{Na}_2\text{PO}_3 \cdot \text{OCH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2\text{OH}$.

Solche Verbindungen geben aber nach *Denigès*³⁾ in konz. Schwefelsäure mit gewissen Phenolen (Codein, Resorcin, Thymol etc.) intensive Färbungen. Tatsächlich fielen diese Reaktionen mit dem amorphen glycerin-phosphorsauren Natrium positiv, mit dem krystallisierten negativ aus, woraus für das amorphe Salz α -Struktur, für das krystallisierte β -Struktur abgeleitet wurde.

Zum Nachweis der Verbindung $\text{Na}_2\text{PO}_3 \cdot \text{OCH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OH}$ hat *Bailly* ferner die Beobachtung von *Pinkus*⁴⁾ benutzt, wonach die Dioxy-acetonderivate, mit verd. Schwefelsäure destilliert, in Methylglyoxal zerfallen. Als er das mit Brom erhaltene Oxydationsprodukt des

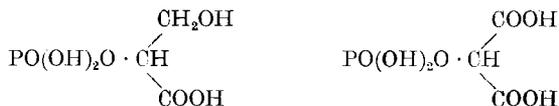
1) Bl. [4] 11, 805 (1912).

2) Ann. chim. [9] 6, 96 (1916).

3) C. r. 148, 172, 282 (1909).

4) B. 31, 31 (1896).

amorphen glycerin-phosphorsauren Natriums solcher Destillation unterwarf, gelang es ihm tatsächlich, Methylglyoxal nachzuweisen; mit dem krystallisierten Natriumsalz versagte die Reaktion. Die mit Brom erhaltenen Oxydationsprodukte des letzteren waren ohne Reduktionsvermögen auf *Fehling'sche* Lösung, färbten fuchsinschweflige Säure nicht und zeigten sauren Charakter, so dass *Bailly* glaubt, sie bestünden aus Verbindungen folgender Art:



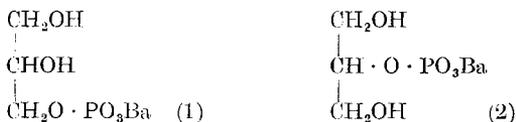
Isoliert wurden sie nicht.

Man kann sich zu diesen Beweisen stellen wie man will, so wird man nicht bestreiten, dass zur restlosen Abklärung der Frage neue Beobachtungen nur nützlich sein können.

II.

Die Veranlassung, dass wir uns mit der Glycerin-phosphorsäure aus Lecithin beschäftigten, war der Wunsch, deren Konfiguration mit derjenigen konfigurativ aufgeklärter Verbindungen in Beziehung zu setzen.

Dabei fanden wir zunächst ein Verfahren, das die Trennung des glycerin- β -phosphorsauren Bariums (2) von dem Bariumsalz der Glycerin- α -phosphorsäure (1) schnell und leicht erlaubt.

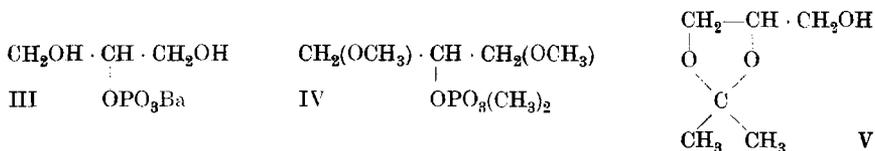


Es beruht darauf, dass das Bariumsalz der Glycerin- β -phosphorsäure mit Bariumnitrat ein sehr schwer lösliches, ausgezeichnet krystallisiertes Doppelsalz liefert, glycerin- α -phosphorsaures Barium dagegen nicht. Die Molekularverbindung hat die Zusammensetzung $2 \text{C}_3\text{H}_7\text{O}_6\text{PBa} \cdot 1 \text{Ba}(\text{NO}_3)_2$. Dasselbe Salz wird auch gefällt, wenn man die Lösung des glycerin- β -phosphorsauren Bariums mit Natriumnitrat oder Kaliumnitrat versetzt; die in einer solchen Lösung vorhandenen Ionen von Glycerin- β -phosphorsäure, Barium (Ba^{++}) und Salpetersäure (NO_3') vereinigen sich dann zu der schwerlöslichen Molekularverbindung $2 \text{C}_3\text{H}_7\text{O}_6\text{PBa} \cdot 1 \text{Ba}(\text{NO}_3)_2$.

Aus dem Doppelsalz von glycerin- β -phosphorsaurem Barium und Bariumnitrat lässt sich die freie Glycerin- β -phosphorsäure durch Schwefelsäure abtrennen (vergl. experimenteller Teil) und in das einfache, nunmehr einheitliche Bariumsalz III zurückführen.

Der eindeutige Beweis, dass sich diese schwerlösliche Molekularverbindung mit Bariumnitrat von der Glycerin- β -phosphorsäure, und nicht von der isomeren α -Form ableitet, liegt darin, dass *die Säure*,

welche diese Doppelverbindung eingeht, sowohl in freier Form, wie als Salz und als methylierter Ester IV inaktiv ist, während Derivate derjenigen Glycerin-phosphorsäure, die zur Bildung schwerlöslicher Addukte mit Bariumnitrat nicht befähigt erscheint, aus Lecithin in optisch aktiver Form isoliert werden konnten (vergl. nachstehend). — Damit befindet sich weiter in Übereinstimmung, dass aus der Glycerin-phosphorsäure, die man aus Acetonglycerin V erhält und die demnach den Phosphorsäurerest nur in α -Stellung tragen kann, eine schwerlösliche Bariumnitrat-additionsverbindung nicht gebildet wird.



Auf Grund dieser so gesicherten Konstitutionsformeln für die beiden isomeren Glycerin-phosphorsäuren war es möglich, nachzuweisen, dass *Bailly* mit der Verteilung der beiden Formeln auf die synthetisch dargestellten isomeren Glycerin-phosphorsäuren das Richtige getroffen hatte. *Bailly* hatte gefunden, dass das krystallisierte glycerin-phosphorsaure Natrium des Handels zum überwiegenden Teil aus β -Säure besteht, da er aus ihm durch Oxydation mit Brom keine die *Denigès*'sche Reaktion liefernde Oxydationsflüssigkeit erhalten konnte. Nach unseren Erfahrungen besteht das von *Kahlbaum* in den Handel gebrachte krystallisierte Natriumsalz der Glycerin-phosphorsäure aus einer Mischung von mehr β - und weniger α -Form. Verwandelt man es mittels Bariumchlorid in das Gemisch der Bariumsalze und kocht diese in mässig konzentrierter Lösung, so fällt glycerin- α -phosphorsaures Barium, das in heissem Wasser weniger löslich ist als in kaltem, krystallisiert aus; war die Konzentration nicht zu gross, so bleibt das Salz der β -Säure (zusammen mit α -Salz) unter diesen Verhältnissen in Lösung und kann daraus durch Alkohol wieder ausgefällt werden. Es gibt mit dem Nitrat des Bariums die charakteristische schwerlösliche Doppelverbindung; dagegen versagt die Reaktion bei dem heiss ausgefallenen Bariumsalz der Glycerin- α -phosphorsäure.

III.

Die Molekularverbindung des glycerin- β -phosphorsauren Bariums mit Bariumnitrat ist in Wasser recht schwer löslich. 100 Teile Wasser von 18° nehmen von der Verbindung $2 \text{C}_3\text{H}_7\text{O}_6\text{P}\text{Ba} \cdot 1 \text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ nur 0,8 Teile auf.

Diese Schwerlöslichkeit erlaubt es, die Glycerin- β -phosphorsäure in einem Gemisch von α - und β -Form annähernd quantitativ zu bestimmen.

Wir haben Präparate von glycerin-phosphorsaurem Barium, die aus verschiedensten Phosphatiden stammten, nach dieser Richtung untersucht.

Bei quantitativen Ermittlungen hat man folgendes zu beachten. Wenn man das Lecithin mit wässrigem Barythydrat verseift, hierauf das überschüssige Bariumhydroxyd mit Kohlensäure niederschlägt und aus dem konzentrierten Filtrat die Bariumsalze der Glycerin-phosphorsäuren mit Alkohol fällt, so bleiben erhebliche Mengen der Glycerin-phosphorsäuren als Cholinsalz in der wässrig-alkoholischen Flüssigkeit. Nach dem Eindampfen der Fällungslaugen gewinnt man einen syruösen Rückstand, in dem neben freiem Cholin dessen glycerin-phosphorsaure Salze vorkommen. In wässriger Lösung, die Bariumhydroxyd, Cholin und Glycerin-phosphorsäure enthält, stellt sich somit ein Gleichgewicht zwischen dem Barium- und dem Cholinsalz der Glycerin-phosphorsäure ein. Will man dasselbe zu Gunsten des ersteren verändern, so muss man die Alkoholfällung des glycerin-phosphorsauren Bariums bei Gegenwart von überschüssigem Barythydrat vornehmen; da nur das Bariumsalz durch Alkohol niedergeschlagen wird, das Cholinsalz nicht, so verschiebt sich unter diesen Arbeitsbedingungen das Gleichgewicht zu Gunsten der Bariumverbindung. Auf diese Erscheinung hat man unseres Wissens bisher nicht aufmerksam gemacht.

Weitgehend gereinigte und fraktionierte Ei-Lecithinpräparate¹⁾ verdanken wir Herrn *H. H. Escher* in Zürich. Wir haben sie in der bekannten Art durch Schütteln mit 10-proz. Barytlösung bei Zimmertemperatur verseift und daraus das mit Alkohol leicht fällbare glycerin-phosphorsaure Barium abgetrennt. Auf diese pulverigen, rein weissen Präparate beziehen sich die folgenden Angaben.

Bei der Ausbeutebestimmung der Glycerin- β -phosphorsäure verfahren wir meist so, dass wir 1,0 gr des Bariumsalzes in 10 cm³ Wasser lösten und hierzu eine Lösung von 0,8 gr Ba(NO₃)₂ in 10 cm³ Wasser, fügten. Nach 12 Stunden wurde der auskrystallisierte Niederschlag von [C₃H₇O₆PBa]₂ · Ba(NO₃)₂ abgenutzt, mit 4 cm³ eiskaltem Wasser hierauf mit Alkohol und Äther gewaschen, getrocknet und gewogen. Zu seinem Gewicht sind, entsprechend der Löslichkeit des Doppelsalzes in Wasser (0,8—1,0%) noch 0,2 gr hinzuzuzählen, wenn man die Gesamtausbeute an Bariumsalz der Glycerin- β -phosphorsäure ermitteln will²⁾. 1 gr glycerin-phosphorsaures Barium liefert theoretisch 1,42 gr Doppelverbindung.

¹⁾ Vergl. *Helv.* **8**, 686 (1925).

²⁾ Diese Ausbeuten bedeuten stets Minimalwerte; wahrscheinlich sind die in Wirklichkeit sich bildenden Mengen von Doppelnitrat noch etwas höher, da dessen Löslichkeit in den verschiedene andere Salze enthaltenden Fällungslaugen grösser als in reinem Wasser sein dürfte.

Zur Prüfung der Ausbeutebestimmungsmethode fällten wir zuerst 1,0 gr reines, synthetisches glycerin- β -phosphorsaures Barium in der geschilderten Art mit 1,0 gr Bariumnitrat und gewannen 1,17 gr Doppelverbindung. Rechnet man hierzu die 0,2 gr, welche in den 20 cm³ der Mutterlauge gelöst blieben, so beträgt die Gesamtausbeute 1,37 gr, während die Theorie maximal 1,42 gr voraussieht. Die Zulässigkeit des Verfahrens ist damit erhärtet.

Über die aus verschiedenen Phosphatiden abgetrennten Mengen von Glycerin- β -phosphorsäure orientiert folgende Tabelle:

Art des benutzten Phosphatids	Angewandte Menge von glycerin-phosphorsaurem Barium	Erhaltene Menge von $(C_3H_7O_6PBa)_2 \cdot Ba(NO_3)_2$ + 0,2 gr	Gehalt des glycerin-phosphorsauren Bariums an β -Säure
Krystallisiertes Ei-Lecithin ¹⁾ .	1,0 gr	1,12 gr	80%
Durch Ausfrieren aus Äther gereinigtes Ei-Lecithin ¹⁾ .	1,0 gr	1,2 gr	84%
In absol. Alkohol schwer lösliche Phosphatidfraktion aus Ei (Kephalin?) . . .	1,0 gr	0,64 gr	45%
In absol. Alkohol unlösliche Phosphatidfraktion aus Ei (Sphingomyelin?)	1,0 gr	1,04 gr	73%
Lecithinfraktion aus Gehirn .	1,0 gr	1,1 gr	78%
Ei-Lecithin des Handels . .	1,0 gr	1,0 gr	70%

Dieser Tabelle ist zu entnehmen, dass sowohl im Ei- wie im Gehirn-Lecithin Glycerin- β -phosphorsäure in bedeutenden Mengen enthalten ist. In dem durch Alkohol pulverig fällbaren glycerin-phosphorsauren Barium kann ihre Menge mehr als 80% betragen.

Die quantitative Bestimmung der Glycerin- β -phosphorsäure nach der geschilderten Methode wird bei zukünftigen Untersuchungen über natürliche Lecithine eines der wesentlichsten Hilfsmittel zur Beurteilung der Einheitlichkeit solcher Präparate sein.

Auch in pflanzlichen Phosphatiden kommt die β -Säure vor. Wir haben sie zunächst in demjenigen der Erbsen nachgewiesen, bezw. daraus als Doppelverbindung $[C_3H_7O_6PBa]_2 \cdot Ba(NO_3)_2$ abgetrennt. Betreffs der Ausbeute lässt sich in diesem Fall noch kein abschliessendes Urteil fällen, da die aus pflanzlichen Lecithinen isolierten Bariumsalze der Glycerin-phosphorsäuren unrein zu sein scheinen.

IV.

Das glycerin-phosphorsaure Barium aus Ei-Lecithin haben *Willstätter* und *Lüdecke* linksdrehend gefunden. Die optischen Bestim-

¹⁾ Betreffend Herstellung solcher Präparate vergl. *Heinr. H. Escher*, Helv. **3**, 686 (1925.)

mungen scheinen ausschliesslich an dem rohen, mit Alkohol mehrmals umgefällten Präparat ausgeführt worden zu sein, das, wie wir eben zeigten, bis zu 85% Glycerin- β -phosphorsäure enthalten kann. Zur Beobachtung kamen sehr konzentrierte, bis 44-proz. wässrige Lösungen. Reines, inaktives glycerin- α -phosphorsaures Barium löst sich dagegen nur bis 1,8%¹⁾ in Wasser.

Fourneau und später *Bailly* war es nicht möglich, an den glycerin-phosphorsäuren Barium-Präparaten aus Ei- und Gehirn-Lecithin optische Aktivität zu erkennen, wohl aber fand *Levene* solche Salze schwach linksdrehend²⁾.

An dem Bariumsalz der Glycerin-phosphorsäure aus pflanzlichen Phosphatiden beobachtete *Trier* Rechtsdrehung³⁾; es lenkte also das polarisierte Licht nach der entgegengesetzten Seite ab wie die Präparate aus Ei-Lecithin von *Willstätter* und *Lüdecke*. Sehr bemerkenswert ist dabei die Feststellung *Triers*, dass die spezifische Drehung seines Bariumsalzes, die nach dem ersten Ausfällen der Verbindung noch den hohen Wert von 15° besass, durch eine zweite Umfällung bis auf +1,7° zurückging; es waren dadurch also wesentliche Mengen stark optisch aktiver Begleitstoffe abgetrennt worden.

S. Fränkel gewann aus einem Menschenhirn-Lecithin eine als Bariumsalz rechtsdrehende Glycerin-phosphorsäure.⁴⁾

Mit den Beobachtungen *Fourneau's* und *Bailly's* stimmen die unserigen soweit überein, als es bei verschiedenen Roh-Präparaten von glycerin-phosphorsaurem Barium aus Ei-Lecithinen (es kamen mehr als ein Dutzend solcher zur Prüfung) nicht möglich war, optische Aktivität zu erkennen. Eines (aus einem krystallisierten Lecithin) war dagegen stark linksdrehend; seine 35-proz. Lösung lenkte im 2 dm Rohr das polarisierte Licht um $-0,4^\circ$ ab. Aus diesem Präparat haben wir aber ca. 80% Glycerin- β -phosphorsäure isoliert; wäre seine optische Aktivität auf glycerin- α -phosphorsaures Barium zurückzuführen, so hätte dieses eine sehr grosse, für solche Glycerinderivate ungewöhnlich starke spezifische Drehung besitzen müssen. — Ein anderes Präparat von rohem Bariumsalz der Glycerin-phosphorsäuren aus Ei-Lecithin fanden wir rechtsdrehend; ebenso die syrupösen, glycerin-phosphorsaures Cholin enthaltenden Rückstände des gleichen Ansatzes, der ein linksdrehendes Bariumsalz geliefert hatte.

Auch die Beobachtung *Triers*, dass Präparate von glycerin-phosphorsaurem Barium aus pflanzlichen Phosphatiden rechts drehen, konnten wir für ein solches aus Erbsen bestätigen.

Diese merkwürdigen Unregelmässigkeiten lassen den Verdacht aufkommen, die optische Aktivität solcher Roh-Präparate von glycerin-

¹⁾ Ann. chim. [9] **6**, 96 (1916).

²⁾ P. A. *Levene* und *Rolf*, J. of Biol. Chem. **40**, 1 (1919).

³⁾ Z. physiol. Ch. **86**, 18 (1913).

⁴⁾ Bioch. Z. **124**, 216 (1921).

phosphorsauren Bariumsalzen sei nicht oder nicht allein auf diese Verbindungen, sondern auf Beimengungen anderer Natur zurückzuführen.

Wir bemühten uns daher, ein strukturell einheitliches Präparat von glycerin- α -phosphorsaurem Barium aus Ei-Lecithin abzutrennen. Aus dem rohen Bariumsalz, das über 70% Glycerin- β -phosphorsäure enthielt, wurde diese als Doppelsalz mit ungefähr berechneter Menge von Bariumnitrat ausgefällt, die Mutterlauge auf ein kleines Volumen konzentriert und zum Sieden erhitzt. Dabei schied sich das Bariumsalz der Glycerin- α -phosphorsäure krystallin aus. Dieses ist in heissem Wasser schwerer löslich als in kaltem; zwar fällt auch die β -Verbindung durch Erhitzen ihrer Lösung aus, aber erst aus höheren Konzentrationen.

Durch wiederholtes Auflösen in kaltem Wasser, Filtrieren und Ausfällen durch Aufkochen haben wir das Bariumsalz der Glycerin- α -phosphorsäure aus Ei-Lecithin gereinigt. Es sieht schneeweiss aus. Wie die negative Nitratreaktion beweist, ist es frei von der isomeren β -Verbindung. Die Ausbeute ist bei dem grossen Gehalt des Lecithins an β -Säure naturgemäss gering und die Isolierung des reinen α -Salzes macht erhebliche Schwierigkeiten; z. T. rührt dies davon her, dass sich, wie schon *Bailly* zeigte, die beiden Salze bei gleichzeitiger Anwesenheit in ihren Löslichkeiten stark beeinflussen.

Besonderes Interesse kommt dem Verhalten des glycerin- α -phosphorsauren Bariums gegen das polarisierte Licht zu. Es erwies sich inaktiv. Das bestärkt uns in der Auffassung, dass die von verschiedenen Forschern an Rohpräparaten beobachteten Drehungsvermögen nicht oder nicht allein dem glycerin-phosphorsauren Barium angehören.

Wenn es uns somit auch nicht möglich war, an dem reinen Bariumsalz der Glycerin- α -phosphorsäure aus Lecithin eine merkliche Drehung nachzuweisen, so ist die Verbindung doch latent optisch aktiv und gewisse Derivate der Säure lenken das polarisierte Licht erheblich ab. Durch seine angenehmen und schönen Eigenschaften zeichnet sich besonders der Dimethylester des Glycerin- α -phosphorsäure-dimethyläthers (VI) aus:



Da er im Vakuum destilliert werden kann (Sdp. _{0,8}, 224—225°), lässt er sich leicht auf diesem Weg analysenrein gewinnen.

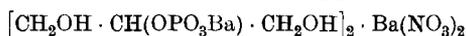
Seine Darstellung — die im experimentellen Teil näher beschrieben ist — erfolgt durch Erwärmen des glycerin-phosphorsauren Silbers mit Methyljodid. Wenn man das Silbersalz aus dem rohen glycerin-phosphorsauren Barium durch Zugabe von Silbernitrat darstellt, so bildet sich, auch bei Anwesenheit von viel β -Salz, neben wenig glycerin- β -phosphorsaurem Silber im wesentlichen nur das Silbersalz der Glycerin- α -phosphorsäure; denn das β -Salz wird durch das beim Umsatz ge-

bildete Bariumnitrat in die schwerlösliche Doppelverbindung verwandelt, die sich der Methylierung fast ganz entzieht.

Der Dimethylester des Glycerin- α -phosphorsäure-dimethyläthers war stets linksdrehend (höchste beobachtete spez. Drehung $-3,2^{\circ}$ (Natriumlicht)), gleichgültig ob er aus Ei- oder pflanzlichen Phosphatiden (Erbsen) gewonnen war. Wir haben namentlich eine sehr grosse Zahl von Ei-Lecithinen untersucht und niemals einen rechtsdrehenden Ester beobachtet. Soweit unsere Versuche reichen, liess sich somit ein natürliches Vorkommen der enantiomorphen Form nicht nachweisen.

Ob die spez. Drehung von $-3,2^{\circ}$ diejenige der optisch reinen Verbindung ist, vermögen wir nicht zu sagen; wahrscheinlich enthalten diese Präparate noch kleine Mengen des isomeren, inaktiven Methyl-esters des Glycerin- β -phosphorsäure-methyläthers. Von der strukturell einheitlichen, von β -Verbindung freien Glycerin- α -phosphorsäure aus Lecithin stand uns nicht genügend Material zur Verfügung, um den Ester in Quantitäten herzustellen, die eine Fraktionierung durch Destillation ermöglicht hätten.

Der Dimethylester des Glycerin- β -phosphorsäure-dimethyläthers VII (s. o.) besitzt sehr ähnliche Eigenschaften wie die verwandte, den Phosphorsäurerest in α -Stellung tragende Verbindung. Im Vakuum leicht destillierbar, bildet er eine wasserklare, bewegliche Flüssigkeit mit konstantem Siedepunkt. In strukturell einheitlicher Form (frei von dem α -Isomeren) gewinnt man ihn aus den Doppelsalzen, welche das glycerin- β -phosphorsäure Barium mit Nitraten eingeht. Zu diesem Zweck zersetzt man das Bariumnitrat-Doppelsalz



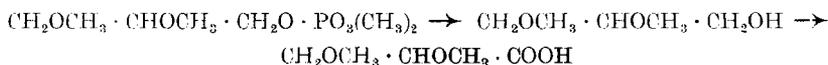
mit so viel Schwefelsäure, dass zwei Drittel des gesamten Bariumions in Bariumsulfat verwandelt werden. Der zur Trockene gebrachten Reaktionsmasse wird die freie Glycerin- β -phosphorsäure mit Alkohol entzogen. Mittels Baryt stellt man aus ihr das einfache Bariumsalz $\text{CH}_2\text{OH} \cdot \text{CH}(\text{OPO}_3\text{Ba}) \cdot \text{CH}_2\text{OH}$, aus diesem durch Soda das Natrium-, daraus schliesslich das Silbersalz dar. Letzteres liefert bei der Methylierung mit Methyljodid und Silberoxyd den Dimethylester des Glycerin- β -phosphorsäure-dimethyläthers. Dieser ist optisch inaktiv, ein Beweis, dass er von der entsprechenden strukturisomeren α -Verbindung frei ist.

Es wurde schon erwähnt, dass beim Umsatz des rohen glycerin-phosphorsäuren Bariums, der Mischung von α - und β -Salz, mit Silbernitrat im wesentlichen das Silbersalz der Glycerin- α -phosphorsäure gebildet wird, während sich das glycerin- β -phosphorsäure Barium mit Bariumnitrat zu dem Doppelsalz vereinigt und in dieser Form ausfällt. Bei der Methylierung dieser Niederschläge mit Methyljodid und Silberoxyd tritt dann fast nur das Silbersalz der Glycerin- α -phosphorsäure in

Reaktion, so dass man einen Dimethylester des Glycerin-phosphorsäure-dimethyläthers bekommt, dessen höchste beobachtete spez. Drehung $-3,2^{\circ}$ betrug. — Will man das gesamte Gemisch der Glycerin- α -phosphorsäure und Glycerin- β -phosphorsäure methylieren, so ist es notwendig, das Bariumsalz durch Soda zunächst ins Natriumsalz, dieses ins Silbersalz zu verwandeln und letzteres der Behandlung mit Methyljodid zu unterwerfen. Dabei wurde ein Gemisch der Dimethylester von Glycerin- α -phosphorsäure-dimethyläther und Glycerin- β -phosphorsäure-dimethyläther erhalten, für welches $[\alpha]_D$ einmal $= -0,7^{\circ}$ gefunden wurde; ein anderes Mal $-1,3^{\circ}$. Diese niederen Drehwerte zeigen von einer ganz anderen Seite, dass die Rohpräparate von glycerin-phosphorsaurem Barium und Lecithin Mischungen von Salzen sind, die sich von der α -Säure und von der β -Säure ableiten, und in denen die Glycerin- α -phosphorsäure überwiegt; denn unser Dimethylester des Glycerin- α -phosphorsäure-dimethyläthers, der vielleicht auch noch etwas β -Verbindung enthielt, besass die $2\frac{1}{2}$ - bis 5-mal höhere spez. Drehung $-3,2^{\circ}$, ein Wert, der von der optisch reinen Substanz wohl noch etwas übertroffen werden dürfte.

Verhalten des Glycerin- α -phosphorsäure-dimethyläther-dimethylesters gegen Säuren.

Wie wir einleitend erwähnten, lag der vorliegenden Arbeit ursprünglich der Wunsch zugrunde, die Konfiguration der Glycerin- α -phosphorsäure aus Lecithin zu bestimmen. In dem gewonnenen Dimethylester des Glycerin- α -phosphorsäure-dimethyläthers schien ein hierfür geeignetes Material gefunden; man brauchte nur den Phosphorsäurerest hydrolytisch abzuspalten und den dabei sich bildenden α, β -Glycerin-dimethyläther zu oxydieren, um zu der konfigurativ bekannten, methylierten Glycerinsäure zu gelangen:



Dieser Plan scheiterte jedoch an der ausserordentlichen Beständigkeit des Glycerin- α -phosphorsäure-dimethyläthers gegen hydrolysierende Agentien. Verdünnte Säuren spalten beim Kochen nur spurenweise Phosphorsäure ab; man muss die Verbindung schon mit recht starker Schwefel- oder Salzsäure tagelang im Rohr auf 150 bis 160 $^{\circ}$ erhitzen, um erhebliche Phosphorsäurebildung zu erzielen; auch dann ist die hydrolytische Zersetzung noch keineswegs vollkommen. Schwerwiegender ist der Umstand, dass bei diesen Eingriffen auch die Methoxylgruppen bereits verseift werden, so dass es nicht gelang, Glycerin-dimethyläther zu fassen, sondern nur gebildetes Glycerin nachzuweisen.

An einigen der vorliegenden Versuche hat sich Herr *P. Benz* beteiligt. Besonders möchten wir aber für wertvolle Mithilfe Fr. Dr. *R. Widmer* danken.

Experimenteller Teil.

Die Ausgangsmaterialien. Verseifung der Lecithine.

Unsere Versuche haben wir mit einer grossen Zahl, von verschiedenen Firmen bezogenen Ei-Lecithinen, ferner mit Präparaten, die Herr *H. H. Escher* in Zürich nach seinen kürzlich veröffentlichten Verfahren¹⁾ aus frischen Eiern hergestellt hatte, ausgeführt. Die *Escher'schen* Präparate sind vielleicht von allen bisher bekannt gewordenen Lecithinen die, welche am weitgehendsten gereinigt wurden. In der Kälte mikrokristallin, bilden sie bei Zimmertemperatur eine feste, schneeweisse Masse. — Die Extraktion der Gehirn-phosphatide aus mit Aceton getrocknetem Ochsenhirn nahmen wir nach der von *H. Maclean*²⁾ beschriebenen Methode vor; sie wurden in eine alkohol-lösliche, eine schwer lösliche und eine alkohol-unlösliche Fraktion getrennt; übrigens gelangten auch alkohol-schwerlösliche („Kephalin“) und alkohol-unlösliche („Sphingomyelin“) Phosphatid-Anteile aus Eigelb zur Untersuchung. — Als Repräsentant eines pflanzlichen Lipoids diente ein Präparat, das aus Erbsenmehl isoliert und in zwei Fraktionen, eine in Alkohol leicht lösliche und eine darin schwer lösliche, zerlegt worden war.

Die Verseifung der Lecithine zu Glycerin-phosphorsäure geschah im allgemeinen nach den Angaben von *Willstätter* und *Lüdecke*³⁾ mit 10-proz. wässriger Barythydratlösung in der Kälte. Nach dem Ausfällen des überschüssigen Bariumhydroxyds durch Kohlensäure und nach dem Einengen des Filtrates, schlägt man das rohe glycerin-phosphorsaure Barium mit Alkohol nieder. Mehrmals umgefällt und getrocknet, stellt es ein weisses, in Wasser sehr leicht lösliches, amorphes Pulver dar. Die verdünnt-alkoholischen Mutterlaugen enthalten, wie oben erwähnt, noch viel Glycerin-phosphorsäure als Cholinsalz, das nach dem Verdampfen der Flüssigkeit als syrupöse Masse zurückbleibt. Aus ihm lassen sich neue Mengen des Bariumsalzes dadurch gewinnen, dass man die konzentrierte wässrige Lösung des Cholinsalzes mit einer alkoholischen Lösung von Bariumhydroxyd vermengt. Dabei scheidet sich das in Alkohol unlösliche glycerin-phosphorsaure Barium sogleich aus; von einer kleinen Quantität mitgerissenem Bariumhydroxyd wird es dadurch befreit, dass man in seine wässrige Auflösung Kohlendioxyd einleitet, und es aus dieser nach dem Abfiltrieren des Bariumcarbonats erneut mit Alkohol ausfällt.

Wie schon *Willstätter* und *Lüdecke* fanden, sind solche Präparate von glycerin-phosphorsaurem Barium aus Lecithin in Wasser sehr leicht löslich und fallen beim Kochen der wässrigen Lösung aus. Damit die Hitzefällung eintritt, ist aber grosse Konzentration notwendig; die ausgeschiedenen Niederschläge bestehen aus Mischungen von vie

¹⁾ Helv. **8**, 686 (1925).

²⁾ B. **37**, 3754 (1904).

³⁾ Lecithin and allied substances. The Lipins. London 1918, S. 73.

glycerin- β -phosphorsaurem Barium und wenig Bariumsalz der Glycerin- α -phosphorsäure. Reines glycerin- α -phosphorsaures Barium fällt schon aus viel grösseren Verdünnungen beim Kochen aus.

Bezüglich des Verhaltens der rohen Präparate von Barium-glycero-phosphat aus Lecithin gegen das polarisierte Licht vergl. den theoretischen Teil.

Abtrennung der Glycerin- β -phosphorsäure aus Lecithin.

Wenn man das Roh-bariumsalz der Glycerin-phosphorsäure aus Lecithin in 5 bis 10 Teilen Wasser löst und dazu die halbe Gewichtsmenge Bariumnitrat, in wenig heissem Wasser gelöst, hinzufügt, so beginnt nach wenigen Augenblicken die Krystallisation eines Doppelsalzes $[C_3H_7O_5PBa]_2 \cdot Ba(NO_3)_2$, die nach mehrstündigem Stehen beendigt ist. Die Verbindung ist praktisch schon fast rein. Für die Analyse kann sie in sehr viel heissem Wasser gelöst und durch Konzentration der Flüssigkeit wieder zum Auskrystallisieren gebracht werden. Sie scheidet sich dabei in krystallinen Krusten ab, die unter dem Mikroskop drusenförmigen Habitus zeigen.

Ihre Löslichkeit in Wasser ist gering; bei $+15^\circ$ werden 0,8% davon aufgenommen, in der Hitze nur wenig mehr. Die Löslichkeitsbestimmung wurde so ausgeführt, dass man — zur Entfernung allfälliger Spuren von leichter löslichen Verunreinigungen — das Doppelsalz zuerst mit einer zur Lösung unzureichenden Menge Wassers mehrere Stunden ausschüttelte, und hernach im ungelösten Anteil durch vierstündiges Schütteln mit Wasser eine gesättigte Lösung bereitete. Deren Gehalt an Salz betrug also 0,8%.

Die Analyse musste sich auf die Bestimmung von Barium, Phosphor und Stickstoff beschränken. Wie beim einfachen Bariumsalz der Glycerin-phosphorsäure versagen auch beim Doppelsalz die Kohlenstoffbestimmungen, weil die Asche stets etwas schwer verbrennliche Kohle zurückhält. Die Verbindung krystallisiert wasserfrei und verliert selbst bei 150° im Vakuum nicht an Gewicht.

0,2122 gr Subst. gaben	0,1684 gr $BaSO_4$
0,2022 gr Subst. gaben	0,1610 gr $BaSO_4$
0,2074 gr Subst. gaben	0,1660 gr $BaSO_4$
0,3070 gr Subst. gaben	0,0786 gr $Mg_2P_2O_7$
0,2700 gr Subst. gaben	0,0701 gr $Mg_2P_2O_7$
0,02252 gr Subst. gaben	0,652 cm^3 N_2 (16° , 734 mm)

$(C_3H_7O_5PBa)_2Ba(NO_3)_2$ (876,2)	Ber. Ba 47,03	P 7,07	N 3,19%
	Gef. „ 46,71; 46,87; 47,11	„ 7,13; 7,24	„ 3,29%

Die Ausbeute an Bariumnitrat-Doppelverbindung schwankt, auf das rohe glycerin-phosphorsaure Barium aus Ei-Lecithin berechnet, zwischen 70 bis 80%; wenn man hierzu diejenigen Mengen zählt, die in den Mutterlaugen zurückgehalten sind, so darf die Gesamtausbeute auf wenigstens 80% veranschlagt werden. So gaben z. B. 6 gr glycerin-phosphorsaures Barium, die aus reinstem Lecithin (*Escher*)

stammten, 6 gr Bariumnitrat-Doppelsalz, d. h. 70 % der Theorie, und in den Fällungslaugen mussten, entsprechend der Löslichkeit des Salzes, weitere 8—10% enthalten sein. (Vergl. auch theoret. Teil.)

Dieses Bariumnitrat-Doppelsalz leitet sich von dem glycerin- β -phosphorsauren Barium ab; das Bariumsalz der Glycerin- α -phosphorsäure liefert keine entsprechende, schwer lösliche Molekularverbindung. Der Beweis dafür liegt einmal darin, dass die aus Aceton-glycerin gewonnene¹⁾ Glycerin- α -phosphorsäure als Bariumsalz durch Bariumnitrat nicht gefällt wird, wohl aber das synthetisch erzeugte glycerin- β -phosphorsaure Barium; ferner zeugt dafür die optische Inaktivität des Doppelsalzes (geprüft wurde eine Auflösung in Chlorwasserstoffsäure) und aller Glycerin-phosphorsäurederivate, die aus ihm dargestellt wurden.

So haben wir aus dem Bariumnitrat-doppelsalz die freie Glycerin- β -phosphorsäure auf folgende Art zurückgewonnen. Eine genau abgewogene, bei 100° getrocknete, fein pulverisierte Menge der Bariumnitrat-Bariumglycerophosphat-Verbindung wurde mit etwas weniger n. Schwefelsäure, als zum Ausfällen von zwei Drittel des gesamten Bariumions notwendig war, versetzt. Nachdem man die Flüssigkeit eine Stunde bei Zimmertemperatur geschüttelt hatte, wurde sie vom Bariumsulfat abfiltriert und in einer geräumigen Schale im Vakuum-exsikkator über Phosphorpentoxyd bei gewöhnlicher Temperatur eingedunstet. Es hinterblieb ein Sirup, der von Bariumnitrat-Krystallen durchsetzt war. Wir haben ihn in absolutem Alkohol aufgenommen, die Flüssigkeit vom Ungelösten abfiltriert und sie nochmals im Vakuum bei Zimmertemperatur eingedunstet. Jetzt löste sich der Sirup, der zum grössten Teil aus freier Glycerin- β -phosphorsäure besteht, bis auf einen minimalen Rest klar in absolutem Alkohol auf. Die freie Glycerin-phosphorsäure ist recht beständig, Abspaltung von Phosphorsäure beobachteten wir nicht. Um sie wieder in das einfache Bariumsalz zurückzuverwandeln, haben wir die alkoholische Lösung mit Wasser verdünnt, mit Barytwasser bis zur deutlich alkalischen Reaktion versetzt, hierauf das überschüssige Bariumhydroxyd durch Kohlendioxyd ausgefällt und das von Bariumcarbonat befreite Filtrat auf dem Wasserbad eingedampft.

Das so erhaltene Bariumsalz der Glycerin- β -phosphorsäure $\text{CH}_2\text{OH} \cdot \text{CH}(\text{OPO}_3\text{Ba}) \cdot \text{CH}_2\text{OH}$ ist in kaltem und heissem Wasser spielend löslich. Nur ganz konzentrierte wässrige Lösungen scheiden beim teilweisen Wegkochen des Wassers etwas Salz ab, das sich aber in der Kälte dann nicht wieder löst. Aus mässig konzentrierten wässrigen Lösungen wird es durch Alkohol als rein weisses Pulver gefällt. Es enthält 1 Mol. Wasser. *Eine 20-proz. wässrige Auflösung ist optisch vollkommen inaktiv.*

¹⁾ E. Fischer und E. Pfähler, B. 53, 1615 (1920).

0,5801 gr exsikkatortrockenes Salz verloren bei 100° im Vakuum 0,0309 gr H₂O.

C₂H₇O₆PBa + 1 H₂O Ber. H₂O 5,53% Gef. H₂O 5,32%
(325,37)

0,2638 gr Subst. gaben 0,2010 gr BaSO₄
0,2560 gr Subst. gaben 0,0948 gr Mg₂P₂O₇
C₃H₇O₆PBa Ber. Ba 44,69 P 10,10%
(307,4) Gef. „ 44,84 „ 10,31%

Dieses einfache Bariumsalz der Glycerin-β-phosphorsäure bildet mit Bariumnitrat sofort das schwer lösliche Doppelsalz zurück.

Zur Überführung des glycerin-β-phosphorsauren Bariums, das in der eben beschriebenen Weise aus dem Bariumnitrat-Bariumglycerophosphat zurückgewonnen war, in den Dimethylester des Glycerin-β-phosphorsäure-dimethyläthers (Formel VII, theor. Teil) wurde in folgender Art verfahren:

Wir verwandelten in Wasser gelöstes Bariumsalz durch Zugabe der berechneten Menge Soda oder Natriumsulfat in das Natriumsalz und setzten letzteres in ziemlich konzentrierter wässriger Lösung mit Silbernitrat zum glycerin-β-phosphorsauren Silber um; ein Teil desselben scheidet sich direkt aus, den Rest fällt man durch Zugabe des gleichen Volumens Alkohol. Es wird mit Alkohol und Äther gut ausgewaschen und im Vakuumexsikkator getrocknet. Wird dieses Salz nun in die dreifache Gewichtsmenge Methyljodid (8 Mol.) portionenweise und unter guter Kühlung eingetragen, so setzt die Methylierung desselben schnell ein; zuerst bildet sich der Glycerin-phosphorsäure-dimethylester. Ohne diesen zu isolieren, werden der Reaktionsmasse nach und nach drei Gewichtsteile trockenes Silberoxyd (3 Mol.) zugesetzt. Die Reaktion verläuft anfangs so heftig, dass das Methyljodid ohne äussere Wärmezufuhr ins Sieden kommt. Schliesslich führt man die Methylierung durch vierstündiges Erhitzen auf dem Wasserbad zu Ende, nachdem man gegen Schluss mit ungefähr demselben Volumen Äther verdünnt hat.

Jetzt wird das überschüssige Methyljodid abdestilliert, der Rückstand mit Äther extrahiert und die filtrierten, ätherischen Extrakte eingedampft. Es bleibt ein hellgelb gefärbtes Öl zurück, das man im Vakuum destilliert. Unter 0,8 mm geht die Hauptmenge bei 126—128° als wasserklare, farblose Flüssigkeit über. Wie die Analyse zeigt, ist die Verbindung der Dimethylester des Glycerin-β-phosphorsäure-dimethyläthers.

0,0169 gr Subst. gaben 0,02283 gr CO₂ und 0,01114 gr H₂O
0,2605 gr Subst. gaben 0,1270 gr Mg₂P₂O₇
C₇H₁₁O₆P Ber. C 36,81 H 7,45 P 13,60%
(228,17) Gef. „ 36,84 „ 7,32 „ 13,59%

Die Ausbeute an reinem Ester beträgt 70—80% der theoretischen (berechnet auf die Menge des angewandten glycerin-phosphorsauren Silbers); Nebenprodukte wurden nicht beobachtet.

Der auf diese Weise dargestellte Ester, der sich also von der nämlichen Glycerin-phosphorsäure wie die Nitrat-Doppelsalze ableitet, war optisch inaktiv. (Geprüft in ca. 10-proz. Lösung.) Er ist in Alkohol und Äther in jedem Verhältnis löslich, in Wasser wenig, und besitzt einen schwachen aromatischen Geruch.

Glycerin- α -phosphorsäure aus Ei-Lecithin.

Die Abtrennung von einheitlichem glycerin- α -phosphorsaurem Barium aus dem rohen Bariumsalz, wie es nach der Verseifung des Lecithins erhalten wird, macht nicht unerhebliche Schwierigkeiten und gelingt nur mit schlechter Ausbeute.

Das Bariumsalz der Glycerin- α -phosphorsäure ist zwar in heissem Wasser beträchtlich schwerer löslich als in kaltem und fällt beim Kochen mässig konzentrierter Lösungen aus; ist es aber mit viel Bariumsalz der β -Säure vermischt, so scheinen seine Löslichkeitsverhältnisse stark verändert. Niederschläge scheiden sich beim Sieden der Flüssigkeit dann erst aus solchen Konzentrationen ab, in denen auch das glycerin- β -phosphorsaure Barium ausflockt. Daher bestehen die mikrokrystallinen Bariumsalze, die beim Kochen konzentrierter wässriger Lösungen von rohem glycerin-phosphorsaurem Barium aus Ei-Lecithin ausfallen, zum grössten Teil aus dem Salz der Glycerin- β -phosphorsäure. Trennung auf dieser Basis macht Schwierigkeiten.

Besser ist es, dem rohen glycerin-phosphorsauren Barium das Salz der Glycerin- β -phosphorsäure durch Zusatz von Bariumnitrat als schwerlösliches Doppelsalz zu entziehen. Die Menge des Bariumnitrates wird so bemessen, dass durch sie 80% des Rohbariumsalzes gebunden werden können, d. h. der darin ungefähr sich findende Anteil an glycerin- β -phosphorsaurem Barium; auf 10 gr Rohbariumsalz nimmt man also ca. 3,4 gr $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$. Nach mehrstündigem Stehen nutschts man das auskrystallisierte Doppelsalz ab, engt das Filtrat auf ein kleines Volumen ein, trennt nach dem Erkalten eine kleine Menge noch ausgefallener Bariumnitratdoppelverbindung durch Filtration und kocht nun diese konzentrierte Lösung während mehreren Minuten. Jetzt fällt fast reines glycerol- α -phosphorsaures Barium krystallin aus. Es wird heiss abgenutscht, mit heissem Wasser ausgewaschen, wieder in kaltem Wasser gelöst, filtriert, und durch Kochen ausgefällt, und dieses Umlösen aus destilliertem Wasser fünf- bis sechsmal wiederholt. Dann ist dieses Bariumsalz der Glycerin- α -phosphorsäure frei von der isomeren β -Verbindung (negative Bariumnitratreaktion). Es löst sich in kaltem Wasser bedeutend leichter als in heissem. Auf das polarisierte Licht übte es keinen messbaren Einfluss aus.

Viel einfacher ist es, aus dem Roh-bariumsalz der Glycerin-phosphorsäuren (aus Ei-Lecithin) den Dimethylester des Glycerin- α -phosphorsäure-dimethyläthers abzutrennen. Zu diesem Zweck wird das Bariumsalz in möglichst wenig kaltem Wasser gelöst und dazu die

berechnete Menge (2 Molekeln) Silbernitrat, ebenfalls in konzentrierter wässriger Lösung, gefügt. Hierbei fällt ein hellgelb gefärbter Niederschlag aus, dessen Menge nach Zusatz des gleichen Volumens Alkohol noch zunimmt. Er besteht aus dem Silbersalz der Glycerin- α -phosphorsäure $\text{CH}_2\text{OH} \cdot \text{CHOH} \cdot \text{CH}_2\text{OPO}_3\text{Ag}_2$, wenig glycerin- β -phosphorsäure Silber, ferner aus der Doppelverbindung des glycerin- β -phosphorsäuren Bariums mit Bariumnitrat $[\text{C}_3\text{H}_7\text{O}_6\text{P}\text{Ba}]_2\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$.

Man nützt diese Salzgemenge ab, wäscht es zuerst mit 50-proz., hierauf mit 95-proz. Alkohol, schliesslich mit Äther aus, und trocknet es im Vakuum. Wird es nun in der gleichen Weise mittels Methyljodid methyliert, wie wir es eben für die Methylierung des glycerin- β -phosphorsäuren Silbers beschrieben haben, so setzt sich im wesentlichen das Silbersalz der Glycerin- α -phosphorsäure zu dem entsprechenden Ester (Formel VI, theor. Teil) um. Nach der Extraktion des Rückstandes der Silberverbindungen mit Äther und nach Verdampfen des letzteren bleibt ein schwach gefärbtes Öl zurück, das im Vakuum bei 0,8 mm zwischen 125—126° wasserhell überdestilliert (Sdp._{0,4} 110—112°). Die Analyse zeigt, dass es reiner Dimethylester eines Glycerin-phosphorsäure-dimethyläthers ist. Sein Siedepunkt und die meisten übrigen Eigenschaften unterscheiden sich kaum von jenen des oben beschriebenen Dimethylesters des Glycerin- β -phosphorsäure-dimethyläthers. Im Gegensatz zu letzterem ist die gewonnene Verbindung jedoch optisch aktiv ($[\alpha]_{\text{D}} = -3,2$; höchste beobachtete Drehung). Das beweist, dass sie ganz oder teilweise aus dem Derivat der optisch aktiven Glycerin- α -phosphorsäure besteht. Ob und allenfalls wie viel Dimethylester des Glycerin- β -phosphorsäure-dimethyläthers in ihr enthalten ist, lässt sich noch nicht bestimmt sagen. Verschiedene Umstände sprechen dafür, dass der Gehalt an β -Verbindung nicht gross ist. Einmal beträgt die Ausbeute, berechnet auf das zur Methylierung angewandte Gemenge von Silbersalz und Bariumnitrat-doppelsalz der rohen Glycerin-phosphorsäure, nur ca. 10%, was nicht weit von dem durchschnittlichen Gehalt des Ei-Lecithins an Glycerin- α -phosphorsäure (ca. 15—20%) liegt.

Noch schwerer wiegt folgende Beobachtung. Wenn man aus dem rohen glycerin-phosphorsäuren Barium zunächst das Natriumsalz, und erst nachher das Silbersalz bereitet, so besteht letzteres sowohl aus dem Silbersalz der α -, wie der β -Glycerin-phosphorsäure; die β -Säure kann sich daher bei der Einwirkung von Methyljodid auf die Silbersalze in diesem Fall der Methylierung nicht entziehen und der dabei resultierende Ester muss eine Mischung von Glycerin- α -phosphorsäure- und Glycerin- β -phosphorsäurederivat sein. Tatsächlich ist seine spezifische Drehung entsprechend niedriger; für ein Präparat fanden wir $[\alpha]_{\text{D}} = -0,7^\circ$, für ein anderes $-1,3^\circ$. Da nach den Ergebnissen der Bariumnitrat-doppelsalz-Fällungen rohes glycerin-phosphorsäures Barium aus Ei-Lecithin mindestens 80% β -Säure enthält, muss man annehmen, dass ein ähnlicher Prozentsatz β -Ester in den Esterpräparaten mit den spez.

Drehungen $-0,7^{\circ}$ und $-1,3^{\circ}$ vorkommt; daraus würde sich für den reinen Glycerin- α -phosphorsäure-dimethyläther-dimethylester eine spez. Drehung von ca. $-3,5$ bis -6° berechnen, während unsere höchstdrehenden Präparate, wie erwähnt, das Licht um $3,3^{\circ}$ nach links ablenkten.

Analyse des optisch aktiven α -Glycerin-phosphorsäure-dimethyläther-dimethylesters:

0,007435 gr Subst. gaben 0,01000 gr CO_2 und 0,004855 gr H_2O

0,017510 gr Subst. gaben 0,02344 gr CO_2 und 0,01152 gr H_2O

0,2060 gr Subst. gaben 0,1000 gr $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$

$\text{C}_7\text{H}_{11}\text{O}_6\text{P}$ Ber. C 36,81 H 7,51 P 13,60%

(228,17) Gef. „ 36,68; 36,51 „ 7,26; 7,31 „ 13,53%

Polarisation in absolutem Alkohol:

0,5926 gr Substanz; Gesamtgewicht der alkoholischen Lösung

9,3116 gr; $l = 1$ dm; $d = 0,815$; $\alpha_D^{20} = -0,135$. Somit $[\alpha]_D^{20} = -2,63^{\circ}$.

Für ein zweites Präparat (aus anderem Lecithin) fanden wir:

0,766 gr Substanz; Gesamtgewicht der alkoholischen Lösung

9,209 gr; $l = 1$ dm; $d = 0,818$; $\alpha_D^{20} = -0,223$. Somit $[\alpha]_D^{20} = -3,28$.

Der Dimethylester des Glycerin- α -phosphorsäure-dimethyläthers hat gleiche Löslichkeitsverhältnisse wie die von der Glycerin- β -phosphorsäure sich ableitende, analoge Verbindung.

Wir haben oben erwähnt, dass die Fällung, die bei Zugabe von konzentrierter Silbernitratlösung zur konzentrierten wässrigen Auflösung von rohem glycerin-phosphorsaurem Barium aus Ei-Lecithin entsteht, neben dem Silbersalz der Glycerin- α -phosphorsäure die Doppelverbindung des glycerin- β -phosphorsauren Bariums mit Bariumnitrat enthält. Wird dieses Salzgemenge nach erfolgter Methylierung mit sehr viel kaltem Wasser extrahiert, so gehen erhebliche Mengen des Doppelsalzes Barium- β -glycero-phosphat-Bariumnitrat $[\text{C}_3\text{H}_7\text{O}_6\text{PBa}]_2 \text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ in Lösung, und man kann dieses nach dem Konzentrieren der Flüssigkeit als krystallines Pulver abtrennen. Das Präparat zeigt alle vorbeschriebenen Eigenschaften dieser Substanz.

Nachweis der Glycerin- β -phosphorsäure und Glycerin- α -phosphorsäure in anderen Phosphatiden.

a) Phosphatide aus Eidotter. Ausser dem Lecithin konnten wir auch eine in Alkohol schwer lösliche und eine in Alkohol unlösliche Phosphatidfraktion aus Eiern auf ihren Gehalt an Glycerin- β -phosphorsäure prüfen. Die Verseifung beider Präparate geschah in der üblichen Art durch Schütteln mit ca. 10-proz. Barytwasser bei Zimmertemperatur. Die rohen Bariumsalze der Glycerin-phosphorsäuren bildeten rein weisse, amorphe Pulver. Dasjenige aus der Alkohol-unlöslichen Phosphatidfraktion („Sphingomyelin“) besass den Phosphorgehalt von 10,2% (Theorie 10,05), jenes aus dem in Alkohol schwer

löslichen Phosphatidanteil („Kephalin“) war weniger einheitlich und führte nur 8,5% Phosphor.

Je 1 gr dieser Bariumsalze wurde in 10 cm³ Wasser gelöst und mit der Auflösung von 0,4 gr Bariumnitrat in 10 cm³ Wasser vereinigt. Schon nach wenigen Augenblicken begann die Krystallisation des Doppelsalzes von Barium- β -glycero-phosphat und Bariumnitrat; es wurde nach 12-stündigem Stehen abgenutscht, mit 4 cm³ Wasser, hierauf mit Alkohol und Äther ausgewaschen. Seine Menge betrug:

0,84 gr aus dem Barium-glycero-phosphat, das dem alkoholunlöslichen Phosphatid entstammte;

0,44 gr aus dem Barium-glycero-phosphat, das dem alkoholschwerlöslichen Phosphatid entstammte.

Wenn man berücksichtigt, dass in den 20 cm³ Mutterlauge ca. 0,2 gr Doppelsalz gelöst bleiben, so darf der Gehalt an Glycerin- β -phosphorsäure in der alkoholunlöslichen Phosphatidfraktion im Minimum auf ca. 70%, in der alkohol-schwerlöslichen Fraktion auf mindestens 45% veranschlagt werden (1 gr Barium-glycero-phosphat gibt 1,42 gr Doppelsalz mit Bariumnitrat).

b) Glycerin-phosphorsaures Barium aus Gehirn-phosphatiden gab mit Bariumnitrat ebenfalls reichliche Abscheidung der Doppelverbindung; es enthält somit ebenfalls Glycerin- β -phosphorsäure.

c) Ein aus Erbsenmehl extraliertes Phosphatid lieferte bei der Baryt-Verseifung ein stark rechtsdrehendes rohes Bariumsalz (0,5 gr gelöst in 10 cm³ H₂O $\alpha_D = +2,2^0$). Es muss daher noch andere, stark optisch aktive Begleiter enthalten. Auch sein Aussehen deutet darauf hin; es bildet eine hygroskopische, gelbe, amorphe Masse. Da es uns zunächst nur darauf ankam, die Anwesenheit der Glycerin- α -phosphorsäure und Glycerin- β -phosphorsäure darin nachzuweisen, haben wir auf eine weitere Reinigung des Bariumsalzes — die ein Studium für sich bildet — verzichtet.

Den Gehalt an Glycerin- β -phosphorsäure stellten wir durch die Bariumnitrat-fällung fest: aus 1,0 gr rohem Barium-glycero-phosphat entstanden 0,22 gro Doppelsalz; die β -Säure findet sich somit im unreinen Barium-glycero-phosphat mindestens zu 30%. — Aber auch die Glycerin- α -phosphorsäure kommt darin vor. Das bewiesen wir dadurch, dass wir aus dem rohen Bariumsalz mit Silbernitrat das Silber-glycero-phosphat (natürlich unrein, vermengt mit anderen Salzen) fällten und es mit Methyljodid in der bekannten Weise methylierten. Hierbei entstand der Dimethylester des Glycerin-phosphorsäure-dimethyläthers, der sich durch Destillation rein, mit den bekannten, vorbeschriebenen Eigenschaften abtrennen liess.

Es war optisch aktiv, $[\alpha]_D^{20} = -2,42^0$ (in Alkohol). Somit enthält er erhebliche Mengen der von der Glycerin- α -phosphorsäure sich ableitenden Verbindung, deren Vorkommen in den Erbsen-phosphatiden damit sichergestellt ist.

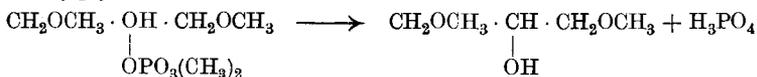
Verhalten von synthetischem glycerin- α -phosphorsäuren Barium und synthetischem glycerin- β -phosphorsäuren Barium gegen Nitrate.

Das Bariumsalz der *d, l*-Glycerin- α -phosphorsäure stellten wir aus Aceton-glycerin nach der Methode *E. Fischers*¹⁾ her. Seine 10-proz. wässerige Lösung schied, mit Bariumnitrat oder Kaliumnitratlösung versetzt, auch nach längeren Stehen und Impfen kein schwer lösliches Doppelsalz aus.

Dagegen gewinnt man aus dem „krystallisierten glycerin-phosphorsäuren Natrium“ des Handels durch Fällen mit konzentrierter Bariumchloridlösung ein Barium-glycero-phosphat, das zum überwiegenden Teil aus der β -Verbindung besteht. Die Bariumnitratfällung tritt in 10-proz. Lösung augenblicklich ein. Daneben enthielt das Präparat von „krystallisiertem glycerin-phosphorsäurem Natrium“, das wir von *C. A. F. Kahlbaum* bezogen, aber auch noch etwas α -Salz; wenn man aus ihm das Barium-glycero-phosphat herstellt und letzteres in mässig konzentrierter, wässriger Lösung kocht, fällt das Bariumsalz der Glycerin-phosphorsäure fast frei von der isomeren β -Verbindung aus; nach zwei- bis dreimaligem, in gleicher Weise ausgeführtem Umlösen aus kaltem bzw. heissem Wasser ist die Bariumnitratreaktion auch in konzentrierter Lösung völlig negativ, das Salz also frei von glycerin- β -phosphorsäurem Barium.

Versuche zur hydrolytischen Spaltung des Dimethylesters des Glycerin-phosphorsäure-dimethyläthers.

Schon im theoretischen Teil dieser Arbeit wurde ausgeführt, dass sich aus dem Dimethylester des Glycerin-phosphorsäure-dimethyläthers die esterartig an den Phosphorsäurerest gebundenen Methylgruppen relativ leicht abspalten lassen, dass uns dagegen eine Verseifung zum Dimethoxyglycerin,



d. h. eine glatte Entfernung des Phosphorsäurerestes, nicht gelungen ist.

1. Erhitzen des Esters mit 1-proz. Salzsäure während 8 Stunden auf dem Wasserbad. Dabei wird er verseift, aber keine Phosphorsäure abgespalten.
2. In derselben Lösung liessen sich nach 24-stündigem Erhitzen auf 150° im Rohr nur minimale Spuren abgespaltenener Phosphorsäure nachweisen.
3. Der Ester wurde während 72 Stunden mit 5-proz. Salzsäure auf 150—160° im Rohr erhitzt. Die Aufarbeitung der Reaktionsmasse ergab, dass auch jetzt nur ca. 15% der Gesamtphosphorsäure abgespalten waren, der Rest der Verbindung liess sich als Bariumsalz des Glycerin-phosphorsäure-dimethyläthers:

$\text{CH}_2\text{OCH}_3 \cdot \text{CHOCH}_3 \cdot \text{CH}_2\text{OPO}_3\text{Ba}$ bzw. $\text{CH}_2\text{OCH}_3 \cdot \text{CH}(\text{OPO}_3\text{Ba}) \cdot \text{CH}_2\text{OCH}_3$ zurückgewinnen.

4. Mit ganz ähnlichem Resultat verlief die Hydrolyse mit 10-proz. Schwefelsäure im Bombenrohr bei 150—160°. Nach 72-stündigem Erhitzen öffneten wir die

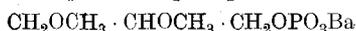
¹⁾ B. 53, 1615 (1920).

Röhre, füllten Schwefelsäure und abgespaltene Phosphorsäure durch Barytwasser aus, schieden das überschüssige Bariumhydroxyd mittels Kohlendioxyd ab und dampften nach der Filtration die Lösung auf dem Wasserbad zum Sirup ein. Dieser verwandelte sich beim Trocknen im Vakuum über Phosphorpentoxyd in eine halb feste, klebrige Masse, die im wesentlichen aus dem Dimethyläther des glycerin-phosphorsauren Bariums bestand. Sie wurde, um allfällig gebildeten Glycerin-dimethyläther auszuziehen, mit viel Äther extrahiert. Nach dem Verdampfen desselben blieben indessen nur wenige Tropfen einer in Äther schwer löslichen, optisch inaktiven, viskosen Flüssigkeit zurück, die als Glycerin identifiziert wurde. Die geringe Abspaltung von Phosphorsäure aus dem Dimethylester des Glycerin-phosphorsäure-dimethyläthers war also ausserdem mit einer Verseifung der Methoxylgruppen verbunden.

5. Versuche, die Hydrolyse des Esters bezw. die Abspaltung des Phosphorsäurerestes durch Erhitzen mit 20-proz. und stärkerer Salpetersäure auf dem Wasserbad zu bewirken, waren gleichfalls erfolglos. Die optische Aktivität des Esters blieb erhalten.

6. Wie zu erwarten war, gelingt es auch nicht, den Phosphorsäurerest aus dem Ester durch Kochen mit 20-proz. Natronlauge zu entfernen. Bemerkenswert ist die Tatsache, dass trotz der mehrstündigen Laugenbehandlung bei Temperaturen über 100° die Verbindung ihre optische Aktivität nicht verlor.

Bariumsalz des Glycerin- α -phosphorsäure-dimethyläthers



Dieses Salz haben wir bei Gelegenheit der Hydrolyse eines optisch aktiven Dimethylesters des Glycerin-phosphorsäure-dimethyläthers ($[\alpha]_{\text{D}} = -2,63^\circ$), die mit 5-proz. Salzsäure durch 24-stündiges Erhitzen im Bombenrohr bewirkt worden war, auf folgende Weise gewonnen:

Die hydrolysierte Lösung wurde zur Entfernung der Salzsäure und der freien Phosphorsäure mit Silbercarbonat geschüttelt, hierauf filtriert, mit Schwefelwasserstoff behandelt, vom ausgefallenen Silbersulfid durch Filtration befreit und mit Barytwasser curcuma-alkalisch gemacht. Den überschüssigen Baryt schlug man durch Einleiten von Kohlendioxyd nieder, filtrierte und dampfte das klare Filtrat auf dem Wasserbad zur Trockne ein. Nachdem der Rückstand in wenig heissem Wasser gelöst, die Lösung nochmals filtriert und auf ein kleines Volumen konzentriert worden war, krystallisierte in der Kälte nach einigem Stehen ein weisses Bariumsalz aus, das mit 50-proz. Alkohol ausgewaschen und hernach aus heissem 50-proz. Alkohol umkrystallisiert wurde. Es bildet glänzende Blättchen, ist in heissem Wasser spielend löslich, etwas schwerer in kaltem und krystallisiert aus 50-proz. Alkohol mit 1 Mol. Krystallwasser.

Nach der Analyse liegt das Bariumsalz eines Glycerin-phosphorsäure-dimethyläthers vor, und zwar leitet es sich, da es optisch aktiv ist, von der Glycerin- α -phosphorsäure ab. Dass ihm möglicherweise noch etwas β -Salz beigemischt ist, können wir nicht mit Sicherheit ausschliessen; die vollkommen einheitlich aussehenden, schönen Krystallblätter machen aber eine Inhomogenität wenig wahrscheinlich. Übrigens enthielten die Mutterlaugen, aus denen dieses Salz auskrystallisiert war, eine anscheinend leichter lösliche Verbindung, die nicht krystalli-

sierte und vielleicht das entsprechende β -Salz enthielt. Da sie aber von dem gleichfalls sehr leicht löslichen krystallisierten Bariumsalz des Glycerin- α -phosphorsäure-dimethyläthers nicht völlig getrennt werden konnte, wurde sie nicht weiter untersucht.

0,1123 gr Subst. verloren bei 90° im Vakuum über Phosphorpentoxyd 0,0554 gr H₂O.

C₅H₁₁O₆PBa + H₂O Ber. H₂O 5,01% Gef. H₂O 5,02%

0,1910 gr wasserfreie Subst. gaben 0,1322 gr BaSO₄

0,2758 gr wasserfreie Subst. gaben 0,0924 gr Mg₂P₂O₇

C₅H₁₁O₆PBa Ber. P 9,25 Ba 40,97%

Gef. „ 9,34 „ 40,75%

Polarisation des exsikkatortrockenen Salzes in Wasser:

0,3046 gr Subst.; Gesamtgewicht der Lösung 10,8466 gr; $l = 1$ dm; $\alpha_D^{20} = +0,083^\circ$.

$[\alpha]_D^{20}$ für wasserfreies Salz berechnet = $+3,11^\circ$.

Zürich, Chemisches Laboratorium der Universität.

Die Spaltung der Glycerin- α -phosphorsäure in optisch aktive Formen

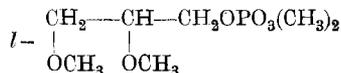
von P. Karrer und P. Benz.

(29. XII. 25.)

Die in der vorstehenden Arbeit mitgeteilten Erfahrungen über die natürlich im Lecithin vorkommenden Glycerin-phosphorsäuren liessen es wünschenswert erscheinen, die synthetisch gewonnene Glycerin- α -phosphorsäure in ihre aktiven Formen zu zerlegen.

Mit Hilfe des Chininsalzes der Glycerin- α -phosphorsäure, die wir aus Acetonglycerin synthetisch darstellten, ist die Spaltung verhältnismässig leicht geglückt. Wir haben das Chininsalz mehrmals aus heissem Wasser, worin es recht schwer löslich ist, umkrystallisiert, die schwerst löslichen Anteile hierauf durch Bariumhydroxyd zerlegt und das dadurch entstandene glycerin-phosphorsaure Barium krystallisiert abgetrennt. Dessen 2-proz. Lösung erwies sich im 2-dm-Rohr als vollkommen inaktiv; da wir in unserem Polarisationsapparat Drehungswinkel von 0,02° noch mit Sicherheit erkennen können (die Fehlergrenze beträgt eigentlich bloss 0,01°), so dürfen wir daraus den Schluss ziehen, dass das untersuchte Bariumsalz zum mindesten eine tiefere spez. Drehung als 0,5° gehabt haben muss.

Stellte man nun aus dem Bariumsalz in der Weise, wie es in der voranstehenden Abhandlung beschrieben wurde, das Silbersalz her, und methylierte dieses mit Methyljodid und Silberoxyd, so wurde der linksdrehende Dimethylester des Glycerin-phosphorsäure-dimethyläthers



erhalten. Im Siedepunkt, der Drehungsrichtung und im übrigen Verhalten stimmte er mit der entsprechenden Verbindung, die aus Lecithin-Glycerin-phosphorsäure dargestellt worden war, überein; seine spezifische Drehung war aber nur $[\alpha]_D = -1,7^\circ$, während der höchste Wert, den wir an dem aus Lecithin dargestellten Ester beobachtet hatten, $-3,2^\circ$ gewesen war. Die Spaltung ist also trotz mehrfachen Umkrystallisierens des Chininsalzes noch nicht eine vollkommene und soll, auch unter Benutzung anderer Basen, wenn möglich noch verbessert werden¹⁾. Immerhin ist die spez. Drehung unseres synthetischen Esters schon mehr wie doppelt so gross, als wenn man den Ester aus der Mischung von Glycerin- α -phosphorsäure und Glycerin- β -phosphorsäure, wie sie im Lecithin vorliegt, bereitet.

Die Spaltung der Glycerin- α -phosphorsäure in optisch aktive Komponenten ist früher von verschiedenen Seiten schon versucht worden, stets aber mit negativem Resultat²⁾. Es ist indessen zu vermuten, dass auch in jenen Fällen eine teilweise Spaltung eintrat, die Drehung aber nicht zur Beobachtung kam, weil nur die Metallsalze optisch untersucht wurden.

Experimenteller Teil.

Darstellung von glycerin- α -phosphorsaurem Chinin³⁾.

5 gr glycerin- α -phosphorsaures Barium wurden in kaltem Wasser gelöst und in eine siedend heisse Lösung von 6,8 gr Chininsulfat in Wasser gegossen. Sofort bildet sich Bariumsulfat und glycerin-phosphorsaures Chinin. Die Lösung wird zum Sieden erhitzt und durch einen Heisswassertrichter filtriert. Beim Abkühlen scheiden sich schöne weisse Nadeln aus. Die Krystalle werden abgenutzt, mit kaltem Wasser gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Das erhaltene Salz wurde wieder in heissem Wasser gelöst, die Lösung filtriert und das nach dem Erkalten auskrystallisierte Salz im Vakuum über Phosphorpentoxyd bei 100° getrocknet. Smp. aus Wasser umkrystallisiert 155° , aus abs. Alkohol umkrystallisiert 155° .

Polarisation: 0,1985 gr Subst., 15,8476 gr Lösung (abs. Alkohol);

l = 1 dm; $[\alpha]_D = -1,45^\circ$; $[\alpha]_D = -144,7^\circ$

Die Substanz wurde wieder aus heissem Wasser umkrystallisiert. Smp. 155° .

1) Wir machen über die Spaltung der Glycerin- α -phosphorsäure vor Vollendung der Arbeit lediglich deswegen Mitteilung, weil diese zur Beurteilung von Fragen, die in der vorstehenden Abhandlung aufgeworfen wurden, neue Gesichtspunkte bringt.

2) E. Abderhalden und E. Eichwald beschreiben [B. 51, 1308 (1919)] ein optisch aktives Lithiumsalz der Glycerin- α -phosphorsäure, das sie aus der optisch aktiven Verbindung $\text{CH}_2\text{Br} \cdot \text{CHOH} \cdot \text{CH}_2\text{O} \cdot \text{PO}_3\text{Li}_2$ darstellten. Nach ihren eigenen Angaben war die Verbindung jedoch nicht einheitlich.

3) Chinin-glycero-phosphat $(\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{O}_2\text{N}_2)_2 \cdot \text{C}_3\text{H}_5\text{O}_6\text{P}$ wurde erstmals von Folières, C. 1898, I, 782, beschrieben.

0,2072 gr Subst., 15,4749 gr Lösung (abs. Alk.)

$l = 1$ dm; $\alpha_D = -1,58^\circ$; $[\alpha]_D = -147,5^\circ$.

0,008230 gr Subst. gaben 0,01879 gr CO_2 und 0,00517 gr H_2O

0,01022 gr Subst. gaben 0,610 cm^3 N_2 (20° , 723 mm)

$(\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{O}_2\text{N}_2)_2 \cdot \text{C}_3\text{H}_9\text{O}_6\text{P}$ Ber. C 62,8 H 7,01 N 6,83%

Gef. „ 62,26 „ 7,03 „ 6,61%

Zerlegung des Chininsalzes. 7,0 gr Chininsalz wurden in der nötigen Menge Wasser in der Hitze gelöst, dann wurde tropfenweise eine konz. Bariumhydroxydlösung bis zur alkalischen Reaktion der Flüssigkeit zugegeben. Nachdem die Lösung erkaltet war, wurde noch vorhandener Baryt mit Kohlendioxyd gefällt, das Reaktionsgemisch filtriert, mehrmals mit Chloroform extrahiert, und im Vakuum auf 200 cm^3 eingengt. Die Glycerin- α -phosphorsäure fällt bei Zusatz von Alkohol als Bariumsalz aus der Lösung aus. An ihrer 2-proz. wässerigen Lösung liess sich im 2-dm-Rohr keine optische Aktivität erkennen.

Darstellung des Dimethylesters des l-Glycerin- α -phosphorsäure-dimethyläthers.

Das durch Spaltung erhaltene glycerin-phosphorsaure Barium wurde in Wasser konzentriert gelöst, dazu die berechnete Menge Silbernitrat gefügt und durch Zusatz von 2 Volumen Alkohol das Silbersalz (zusammen mit etwas Bariumnitrat) gefällt. Nach dem Trocknen trägt man es in die dreifache Gewichtsmenge Methyljodid (ca. 8 Mol.) portionenweise ein. Die Methylierung beginnt entweder ohne weitere Wärmezufuhr oder jedenfalls beim gelinden Erwärmen. Ist die Reaktion etwas abgeklungen, so fügt man ca. 3 Mol. trockenes Silberoxyd hinzu und führt die Methylierung durch 4-stündiges Erwärmen auf dem Wasserbad zu Ende, nachdem man gegen den Schluss der Reaktion noch mit ungefähr demselben Volumen Äther verdünnt hatte.

Hierauf destillierten wir Äther und überschüssiges Methyljodid ab, extrahierten den Rückstand mit Äther und destillierten das nach dem Verdunsten des Äthers zurückbleibende Öl im Vakuum. Unter 0,4 mm ging es bei 110° konstant und wasserklar über; die Verbindung besass alle Eigenschaften des l-Glycerin- α -phosphorsäure-dimethyl-äthers-dimethylesters und in Alkohol die spezifische Drehung $[\alpha]_D = -1,76^\circ$

$$[\alpha]_D = \frac{-0,14 \times 10,5}{2 \cdot 0,8 \cdot 0,52} = -1,76^\circ$$

$\text{C}_7\text{H}_{17}\text{O}_6\text{P}$ Ber. C 36,81 H 7,45%
Gef. „ 36,92 „ 7,60%

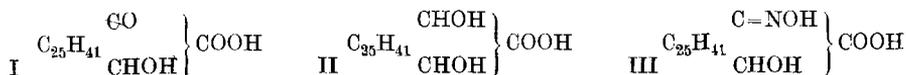
Zürich, Chemisches Laboratorium der Universität

Zur Kenntnis des Gypsophila-Sapogenins II¹⁾

von P. Karrer und H. Lier.

(26. XI. 25.)

In unserer ersten Mitteilung über das Sapogenin der weissen Seifenwurzel war dessen Formel auf Grund der bisherigen Versuchsergebnisse in das Bild I



aufgelöst worden, wobei der Verlauf der Oxydation zur (prozentual kohlenstoffreicheren) „Albsapogeninsäure“ $\text{C}_{25}\text{H}_{41}\text{CO}\}\text{COOH}$ bewies, dass das Carboxyl des Gypsophila-Sapogenins entweder in direkter Bindung mit dem Carbonyl oder mit dem die Alkoholgruppe tragenden Kohlenstoffatom steht, mit anderen Worten, dass Albsapogenin eine α -Keto- oder α -Oxycarbonsäure ist.

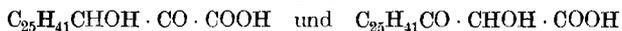
Für die Natur einer α -Ketocarbonsäure schien uns der Umstand zu sprechen, dass Gypsophila-Sapogenin beim Behandeln mit konz. Schwefelsäure 1 Mol. Kohlenmonoxyd abspaltet. Doch erweist sich dieser Grund nach neueren Beobachtungen nicht als stichhaltig. Denn dieselbe Kohlenmonoxydentwicklung zeigen unter der Schwefelsäurebehandlung auch das Reduktionsprodukt des Gypsophila-Sapogenins, das „Albsapogenol“ (II), das Oxim des Gypsophila-Sapogenins (III) und das um ein Kohlenstoffatom ärmere Oxydationsprodukt des Sapogenins, die „Albsapogeninsäure“ $\text{C}_{25}\text{H}_{41}\text{CO}\}\text{COOH}$, ferner das „Albsapin“.

Da die Kohlenoxydabspaltung durch Schwefelsäureeinwirkung auch aus α -Oxy-carbonsäuren ein häufig beobachteter Vorgang ist (Weinsäure, Äpfelsäure), so macht das Verhalten aller dieser Sapogeninderivate dem Verständnis keine Schwierigkeiten; es zwingt einzig zur Feststellung, dass zwischen den Formeln einer α -Oxy- und α -Ketocarbonsäure beim Gypsophila-Sapogenin eine Auswahl noch nicht getroffen werden kann.

Die Kohlenoxydentwicklung unter dem Einfluss konz. Schwefelsäure ist in den letzten Jahren überaus häufig als Diagnosticum auf α -Ketoncarbonsäuren (seltener α -Oxysäuren) benutzt worden. Bisher sind keine Fälle bekannt, welche die Zuverlässigkeit der Methode ernstlich erschüttern könnten. Sofern ihre Spezifität für die vorliegenden Verbindungen in gleichem Masse gilt, würde die Tatsache, dass auch die Albsapogeninsäure $\text{C}_{25}\text{H}_{41}\text{CO}\}\text{COOH}$ leicht Kohlenoxyd verliert, — die

¹⁾ I. Mitteilung Helv. 7, 781 (1924).

Gasentwicklung setzt bereits bei gewöhnlicher Temperatur ein — diese Verbindung ebenfalls als α -Keto-carbonsäure erscheinen lassen. Daraus müsste man den Schluss ziehen, dass im Gypsophila-Sapogenin der ganze Sauerstoff auf die drei letzten Kohlenstoffatome der Seitenkette verteilt ist, und dass für das Sapogenin noch die beiden Formeln



zur Auswahl stehen.

Leider ist es uns noch nicht gelungen, diese Formulierungen durch weiteren Abbau der Albsapogeninsäure zu stützen. Deren Oxydation verlief nicht einheitlich und lieferte eine ganze Reihe zwar krystallisierter, aber schwer trennbarer, sehr sauerstoffreicher Oxydationsprodukte. Es ist überhaupt eine Eigentümlichkeit dieses Sapogenins, in dem strukturell noch ungeklärten Rest $C_{25}H_{41}$ überaus leicht mehrere Sauerstoffatome aufzunehmen.

Auch in den Ergebnissen der Reduktion der Albsapogeninsäure nach *Clemmensen* fanden wir keine Stützen für die gegebenen Formeln; im Gegenteil sind sie mit letzteren nicht leicht in Einklang zu bringen. Wenn man die Albsapogeninsäure $C_{25}H_{41}CO\}COOH$ mit amalgamiertem Zink und Salzsäure-Eisessig längere Zeit kocht, erhält man eine in flimmernden Blättchen wundervoll krystallisierende Substanz, die keine Säure mehr ist, und deren Analyse zur Formel $C_{27}H_{42}O_2$ (ev. $C_{27}H_{44}O_2$) führt; sie unterscheidet sich somit von der Albsapogeninsäure in der Zusammensetzung durch den Mindergehalt von 1 Mol. Wasser (oder einem Atom Sauerstoff). Die nächstliegende Annahme, dass es sich um ein Lacton handelt, konnte bisher nicht gestützt werden; die Substanz wird auch beim Kochen mit Natronlauge nicht verändert. Ebenso erfolglos war der Versuch, mittels Phenyl-hydrazin eine Carbonylgruppe nachzuweisen: die Verbindung trat mit diesem Reagens nicht in Reaktion. Wir müssen daher die Frage nach der Art der sauerstoffhaltigen Gruppe vorläufig offen lassen.

In der Eisessig-Mutterlauge, aus welcher die Albsapogeninsäure bei der Oxydation des Gypsophila-Sapogenins mit Chromsäure ausfällt¹⁾, sind noch andere krystallisierte Oxydationsprodukte, neutrale und saure, enthalten. Trotzdem sie gut krystallisieren, lassen sie sich sehr schwer reinigen. Sie verändern ihre Schmelzpunkte oft noch nach sechs- und achtmaligem Umkrystallisieren — ein Zeichen mangelnder Einheitlichkeit — und nicht selten erhielt man sie auch bei tunlichster Innehaltung gleicher Herstellungsbedingungen, mit abweichenden Eigenschaften.

Eine Verbindung, deren Analysen auf die Formel $C_{26}H_{40}O_5$ stimmen, glauben wir vielleicht rein erhalten zu haben; unter gewissen Oxydationsbedingungen bildet sie einen Hauptbestandteil der in den Eisessig-Mutterlauge auftretenden Oxydationsprodukte. Sie ist eine ein-

¹⁾ Helv. 7, 787 (1924).

basische Säure, ihr durch Titration bestimmtes Mol.-Gewicht fiel allerdings etwas höher aus, als es die gegebene Formel erfordert: 492 statt 448. Von den übrigen 4 Sauerstoffatomen scheinen zwei Ketoncharakter zu haben, denn die Substanz bildet ein Dioxim. Über die letzten zwei Sauerstoffatome können wir nichts Näheres aussagen; mit Essigsäureanhydrid reagierte die Verbindung nicht.

Die Existenz derartig sauerstoffreicher einbasischer Oxydationsprodukte des Gypsophila-Sapogenins zeigt, dass dieses Sapogenin eine Reihe von Wasserstoffatomen enthalten muss, die sehr leicht durch Sauerstoff bzw. sauerstoffhaltige Gruppen ersetzt werden. Das begünstigt die Bildung von Gemischen verschiedenartiger Oxydationsstufen und erschwert die Untersuchung.

Experimenteller Teil.

Kohlenoxydabspaltung aus Albsapogeninsäure.

In einem Rundkölbchen, durch welches ein Strom von Kohlendioxyd geführt wird und das luftdicht mit einem Eudiometer (Sperrflüssigkeit Kalilauge) verbunden ist, werden 0,20 gr Albsapogeninsäure mit 10 cm³ konz. Schwefelsäure übergossen. Schon in der Kälte setzt Gasentwicklung ein; lässt diese nach, so steigert man die Temperatur langsam gegen 100°. Das durch ammoniakalische Cuprochloridlösung absorbierbare Gasvolumen betrug 8,7 cm³ (21°, 724 mm), das reduzierte Volumen V₀ daher 7,5 cm³.

Wenn aus 0,2 gr Albsapogeninsäure 1 Mol. CO austritt, so entspricht dessen Volumen 10,8 cm³.

In einem zweiten Versuch, der mit 0,3 gr Substanz angesetzt wurde und bei dem die Reaktionstemperatur bis auf 140° stieg, betrug das erhaltene, reduzierte CO-Volumen 10,6 cm³ (Theorie für 1 Mol. 16,2 cm³).

Um das Reaktionsprodukt, das sich unter der Einwirkung der konz. Schwefelsäure aus Albsapogeninsäure bildet, zu fassen, haben wir 0,5 gr dieser Substanz mit 5 cm³ konz. Schwefelsäure kalt verrieben. Die Kohlenoxydentwicklung beginnt augenblicklich; nach 3 Stunden ist die ganze Masse hellweinrot und klar. Man giesst sie auf Eis und wäscht die weisse Fällung mit Wasser gut aus. Das getrocknete Produkt wird unter Zusatz von etwas Tierkohle aus wenig kochendem Eisessig umkrystallisiert. Man erhält es so in mikroskopischen Nadeln; es löst sich in heissem Eisessig, in kaltem Benzol und Bromoform leicht, in kaltem Alkohol sehr wenig, in der Hitze etwas reichlicher. Smp. 306°.

Die Verbindung entfärbt Kaliumpermanganat in Eisessig in der Kälte nicht; in konz. Schwefelsäure, worin sie sich leicht löst, zeigt sie weder in der Kälte noch beim Erwärmen Gasentwicklung. Sie reagiert nicht sauer.

0,00829 gr Subst. gaben 0,02394 gr CO₂ und 0,00740 gr H₂O
 0,00818 gr Subst. gaben 0,02355 gr CO₂ und 0,00709 gr H₂O
 0,01204 gr Subst. gaben 0,03483 gr CO₂ und 0,01082 gr H₂O
 0,2943 gr Subst. in 54,3869 gr CHBr₃; Gefrierpunktserniedrigung 0,18°.
 Gef. C 78,78; 78,49; 78,90% H 9,99; 9,70; 10,06%. Mol.-Gew. 433.

Dieselbe Verbindung bildet sich auch beim längeren Kochen der Alsapogeninsäure mit 10 Teilen Eisessig und 3 Teilen konz. Schwefelsäure. Smp. 306°, Mischschmelzpunkt mit der vorherbeschriebenen Substanz 306° (Gef. C 78,84; 78,50; H 10,21; 10,22%).

Kohlenoxydabspaltung aus Gypsophila-Sapogenol („Alsapogenol“).

Die Zersetzung von 0,30 gr Gypsophila-Sapogenol mit 10 cm³ konz. Schwefelsäure in dem erwähnten Apparat lieferte bei 90—100° 10,7 cm³ CO (reduziertes Volumen). Würde aus der Verbindung C₂₈H₄₆O₄ 1 Mol. CO abgespalten, so hätten sich aus 0,3 gr 15,1 cm³ bilden können.

Kohlenoxydabspaltung aus Gypsophila-Sapogenin-oxim.

0,155 gr des Oxims wurden mit 10 cm³ konz. Schwefelsäure zusammengebracht. Die Gasentwicklung setzte sofort ein, hörte jedoch bald wieder auf; darum liess man die Temperatur auf 100° steigen. Die abgespaltene Kohlenmonoxydmenge betrug 6,9 cm³ (reduziertes Volumen). Berechnet für die Abspaltung von 1 Mol. CO 7,55 cm³.

Kohlenoxydabspaltung aus Alsapin¹⁾.

0,30 gr Alsapin lösten sich in 10 cm³ konz. Schwefelsäure ohne Gasentwicklung auf. Zwischen 100 und 180° wird Gas abgespalten, in dem 8,2 cm³ CO (20°, 724 mm) enthalten waren.

Reduktion der Alsapogeninsäure mit amalgamiertem Zink.

1,2 gr Alsapogeninsäure wurden in 30 cm³ Eisessig gelöst und mit amalgamierten Zink-Granula (dargestellt nach Clemmensen) während 7 Stunden auf dem Sandbad gekocht, wobei man allmählich 13 cm³ konz. Salzsäure zufließen liess. Schon nach 3-stündigem Erhitzen fing ein krystalliner Niederschlag an sich abzuscheiden. Nach Beendigung der Reaktion wurde er abgesaugt, aus Eisessig umkrystallisiert, mit Alkohol ausgewaschen und getrocknet.

Die neue Verbindung löst sich in kochendem Eisessig, in Benzol und Chloroform; sie ist sehr wenig löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser. Smp. 314° (nach vorausgehendem Sintern). Sie hat keine sauren Eigenschaften und nach dem Kochen mit verdünnter oder konz. Natronlauge wurde sie unverändert zurückerhalten.

0,00859 gr Subst. gaben 0,02550 gr CO₂ und 0,00811 gr H₂O
 0,01119 gr Subst. gaben 0,03320 gr CO₂ und 0,01080 gr H₂O
 0,3882 gr Subst., 52,5148 gr CHBr₃, Gefrierpunktserniedrigung = 0,217°
 Ber. für C₂₇H₄₄O₂ C 80,92 H 11,02% Mol.-Gew. 400
 Ber. für C₂₇H₄₂O₂ „ 81,30 „ 10,62% Mol.-Gew. 398
 Gef. „ 80,98; 80,92 „ 10,56; 10,80% Mol.-Gew. 490

¹⁾ Vergl. Helv. 7, 788 (1924)

Neues Oxydationsprodukt aus Gypsophila-Sapogenin.

Die Oxydation des Gypsophila-Sapogenins mit Chromtrioxyd in Eisessig wird in der Art durchgeführt, wie sie für die Darstellung der Albsapogeninsäure früher beschrieben wurde¹⁾.

Nach dem Abnutschen der krystallin ausgefallenen Albsapogeninsäure bleibt die Eisessig-Mutterlauge 2 Tage bei Zimmertemperatur stehen. Hierauf wird sie in Wasser gegossen, wobei ein flockiger Niederschlag ausfällt. Man wäscht ihn mit Wasser gut aus, trocknet ihn auf Ton und krystallisiert ihn zweimal aus Eisessig um. Die Substanz erscheint so in weissen Nadelchen, ist aber trotz des guten Aussehens noch nicht einheitlich.

Wir haben sie achtmal aus wenig Alkohol umkrystallisiert. Ihr Schmelzpunkt lag dann bei 226°. Ihre Analyse ergab:

0,00716 gr Subst.	gaben 0,01828 gr CO ₂ und 0,00557 gr H ₂ O
0,00773 gr Subst.	gaben 0,01979 gr CO ₂ und 0,00698 gr H ₂ O
0,14813 gr Subst.	verbrauchten 3,00 cm ³ 0,1-n. alkohol. KOH
0,13176 gr Subst.	verbrauchten 2,68 cm ³ 0,1-n. alkohol. KOH.
C ₂₆ H ₄₀ O ₆	Ber. C 69,60 H 8,9% Mol.-Gew. 448,32
	Gef. „ 69,65; 69,80 „ 8,70; 8,79% Mol.-Gew. 493,7; 492

Die neue Verbindung löst sich leicht in Alkohol, Eisessig, ziemlich gut in Äther und Benzol, in Wasser ist sie unlöslich. Mit Hydroxylamin bildet sie ein gut krystallisierendes Oxim, das zwei Oximgruppen enthält.

Neben diesem Oxydationsprodukt kommen in der Eisessig-Oxydationsflüssigkeit noch andere, z. T. auch neutrale Oxydationsprodukte vor. Ihre Abtrennung ist recht schwer; wir sind daher auch nicht ganz sicher, ob die vorgeschriebene Verbindung wirklich ganz einheitlich ist.

Wenn man ihre alkoholische Lösung mit alkoholischer Natronlauge genau neutralisiert, diese Lösung im Vakuum verdunstet, den Rückstand mit wenig Alkohol aufnimmt und mit Salzsäure ansäuert, so krystallisieren weisse Nadeln aus, die sich gut aus Alkohol umkrystallisieren lassen. Obwohl deren Analyse zu denselben Werten führt wie für das beschriebene Oxydationsprodukt, so scheinen doch nicht mehr identische Substanzen vorzuliegen. Der Schmelzpunkt ist um einige Grade (235°) gestiegen, und — was mehr Bedeutung hat — die Titration mit alkoholischer Lauge führt zum Äquivalentgewicht 587, während vor der Alkalieinwirkung 493 gefunden worden war. Wir erwähnen diesen Punkt bloss, um zu zeigen, wie empfindliche Verbindungen in diesen Oxydationsprodukten des Gypsophila-Sapogenins vorliegen.

Zürich, Chemisches Laboratorium der Universität.

¹⁾ Helv. **7**, 787 (1924).

Untersuchungen an Cellulose und Lichenin mit Hilfe der Röntgenspektren

von E. Ott.

(24. XI. 25.)

Die chemischen Untersuchungen von *P. Karrer* und seinen Mitarbeitern haben erkennen lassen, dass zwischen Cellulose und Lichenin (Reservecellulose) eine sehr nahe Verwandtschaft bestehen muss¹⁾. In wesentlichen Punkten des physikalisch-chemischen und chemischen Verhaltens stimmen die beiden Kohlenhydrate überein. Unterschiede findet man in bezug auf die Löslichkeit, indem Gerüstcellulose in Wasser unlöslich, Reservecellulose dagegen aber etwas kolloidal löslich ist; ferner in der Beständigkeit gegen hydrolytische Eingriffe z. B. gegen heisse Mineralsäuren und Enzyme. Lichenin wird schneller, allerdings aber nach gleichen Gesetzmässigkeiten, verzuckert als Cellulose. Endlich erweisen sich auch die Ausbeuten an Cellobiose, die man unter den günstigsten Bedingungen aus beiden abtrennen kann, als etwas verschieden.

Bisber ist es nicht möglich gewesen, diese ausschliesslich nach der quantitativen Seite hin liegenden Differenzen eindeutig, durch Annahme einer verschiedenen Konstitution, oder eines andern Polymerisations- beziehungsweise Dispersitäts-grades, zu erklären.

Es ist nun möglich geworden, mit Hilfe der Untersuchungen mit Röntgenstrahlen, Licht in diese Angelegenheit zu bringen.

*P. Scherrer*²⁾ hat zuerst nachgewiesen, dass Ramie krystallisiert ist; später wurde dieses Resultat von *R. O. Herzog* und *W. Jancke*³⁾ bestätigt. Weiter finden *R. O. Herzog* und *H. W. Gonell*⁴⁾, dass das Lichenin krystallisiert ist, das Diagramm sich aber von dem der nativen Cellulose unterscheidet. Die Aufnahmen wurden nun wiederholt, und dasselbe Resultat wurde gefunden. Es wurde nach dem Verfahren von *Debye* und *Scherrer* mit Kupferstrahlung gearbeitet, und zwar mit einer Plattenkamera. Bei den abgebildeten Aufnahmen (siehe Tafel I, S. 32) sind die Kreise mit den Durchmessern 40,5; 46,4 und 58,0 mm zu eliminieren, weil sie von der Blende herrühren. Die aus den Aufnahmen berechneten Glanzwinkel δ ergeben folgende Werte:

¹⁾ *P. Karrer*, Einführung in die Chemie der polymeren Kohlenhydrate, 1925. (Kolloidforschung in Einzeldarstellung, herausgegeben von *Zsigmondy*). In diesem Werk ist zugleich die gesamte Literatur angegeben.

²⁾ *P. Scherrer*, in *Zsigmondy*, Kolloidchemie, III. Aufl., S. 408 (1920).

³⁾ *R. O. Herzog* und *W. Jancke*, Z. Physik **3**, 196 (1920); B. **53**, 2162 (1920).

⁴⁾ *R. O. Herzog* und *H. W. Gonell*, Z. physiol. Ch. **141**, 63 (1924).

Cellulose (Fig. 1)	Lichenin
st 7° 21,5'	s 5° 45'
st 11° 13,5'	st 10° 06'
s 14° 53'	s 13° 42'
st 17° 11,5'	s 17° 19,5'

Dabei bedeuten s=schwach und st=stark die geschätzten Intensitäten.

Ob nun der Unterschied zwischen den Diagrammen von chemischer oder nur krystallstruktureller Verschiedenheit herrührt, ist natürlich hiemit nicht entscheidbar.

Untersucht man Cellulose, die aus Phosphorsäure in bestimmter Weise ausgefällt worden ist, so findet man genau das Lichenindiagramm (Fig. 2). Ebenso bei Oxycellulose (Fig. 3) (aus Viskosecellulose mit Kaliumpermanganat dargestellt, völlig löslich in 10-proz. Alkali, Kupferzahl 3, Aciditätszahl 0,46) und Hydrocellulose (Fig. 4) (aus Viskosecellulose, in 10-proz. Alkali völlig löslich, mit Natriumamalgam reduziert). Die Präparate waren sorgfältig umgefällt¹⁾.

Die Glanzwinkel und Intensitäten ergeben sich zu:

Cellulose (aus Phosphorsäure umgefällt)	Oxycellulose	Hydrocellulose
s 5° 48'	s 5° 48'	s 5° 48'
st 10° 06'	st 10° 09'	st 10° 09'
s 13° 42'	s 13° 45'	s 13° 42'
s 17° 19,5'	s 17° 19,5'	s 17° 21,5'

Die Identität der krystallinen Anteile in umgefällter Cellulose, umgefällter Oxycellulose und umgefällter Hydrocellulose mit Lichenin ist damit einwandfrei festgestellt.

Gleichzeitig wird damit die Annahme einer ausserordentlich nahen Verwandtschaft zwischen Lichenin und Cellulose erhärtet.

Wenn Cellulose durch chemisch so stark verschiedene Einflüsse, wie sie zur Darstellung obiger Präparate angewendet wurden, immer in Reservecellulose übergeführt wird, muss man wohl annehmen, dass die Umwandlung einfach dem Übergang in eine andere Modifikation entspricht.

Die Deutung als chemische Umlagerung wäre wohl kaum verständlich.

Damit wird auch die an Widersprüchen reiche Frage der Hydro- und Oxycellulose neu beleuchtet. Der krystalline Bestandteil der gefällten Hydrocellulose, Oxycellulose und Hydratecellulose ist identisch mit der krystallisierten Substanz des Lichenins.

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

13. November 1925.

¹⁾ Die verwendeten Präparate wurden freundlicherweise von Hrn. Prof. P. Karrer zur Verfügung gestellt.

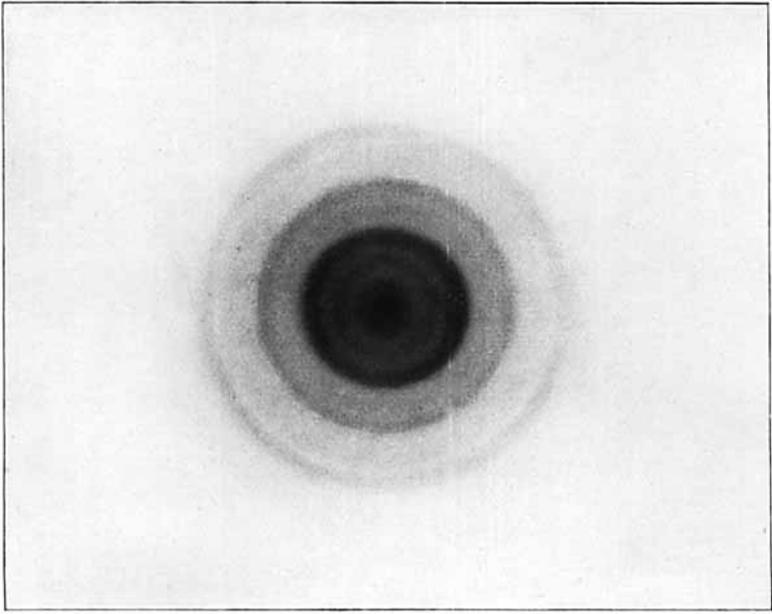


Fig. 1. Zellulose.

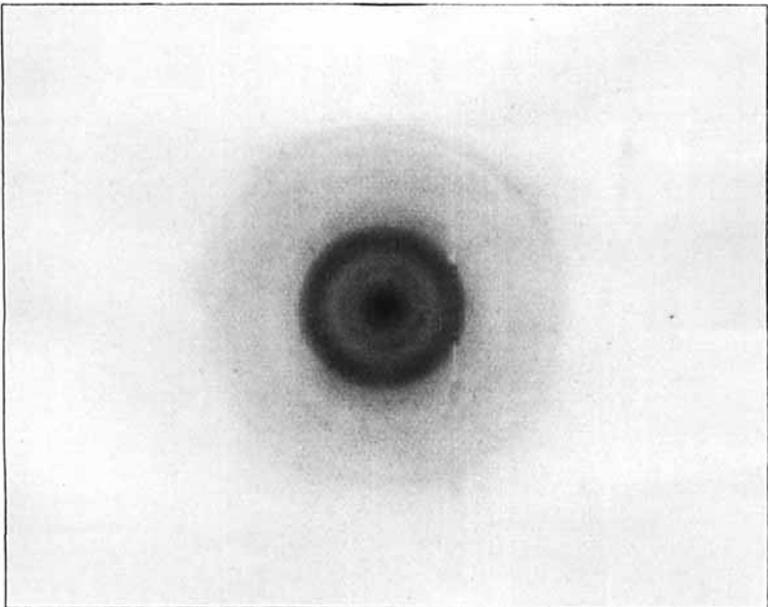


Fig. 2. Zellulose aus H_3PO_4 umgefällt.

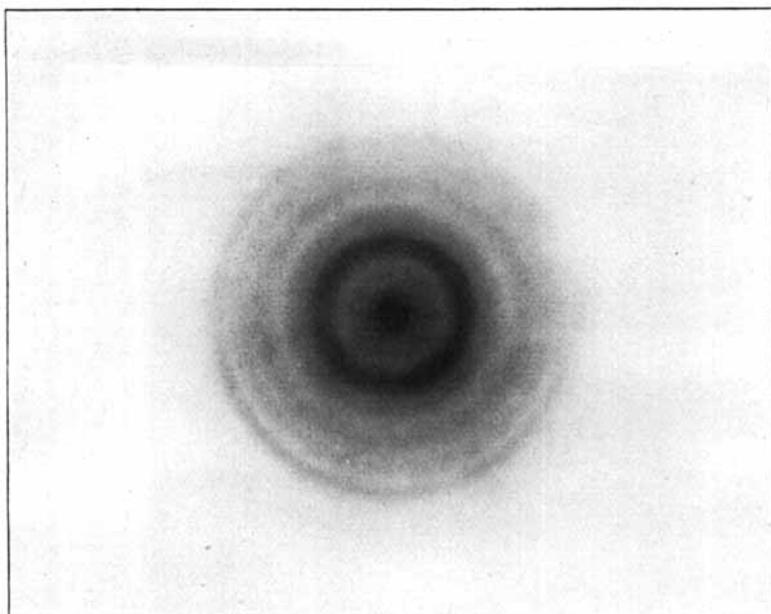


Fig. 3. Oxyzellulose.

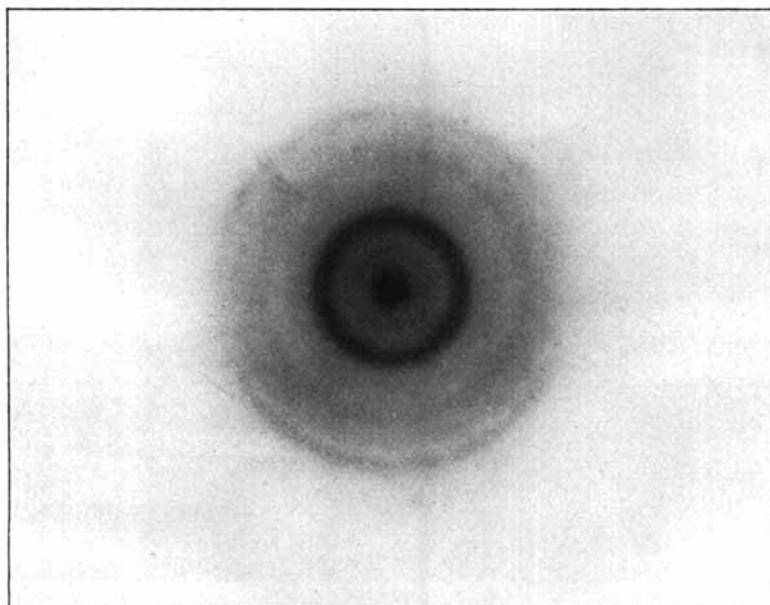


Fig. 4. Hydrozellulose.

Sur le poids moléculaire de l'amidon soluble

par Amé Pictet.

(27. XI. 25.)

Les recherches que mes collaborateurs et moi avons faites¹⁾, au cours de ces dernières années, sur la dépolymérisation de l'amidon, peuvent se résumer comme suit:

Lorsqu'on prépare l'amidon soluble selon le procédé de *Zulkowski* en dissolvant la fécule de pomme de terre dans la glycérine chaude, et que l'on continue à chauffer cette solution à 200°, on obtient successivement une *hexahexosane* et une *trihexosane*. On constate ensuite que cette trihexosane se laisse dédoubler par l'émulsine en glucose et *dihexosane*, et que celle-ci se polymérise facilement en donnant une *tétrahexosane*.

On se trouve ainsi en présence d'une série de quatre composés que l'on peut considérer comme résultant de la condensation d'une même monohexosane hypothétique, $C_6H_{10}O_5$. Dans cette série, le pouvoir rotatoire croît d'un terme à l'autre, et le coefficient de polymérisation prend successivement les valeurs 2, 3, 4 et 6.

Il m'a paru intéressant de rechercher s'il existe une relation numérique entre ces deux constantes: le pouvoir rotatoire et le coefficient de polymérisation.

Les données expérimentales sur lesquelles je pouvais me baser pour cet examen sont les suivantes:

	Pouvoir rotatoire spécifique $[\alpha]_D$	Poids moléculaire M	Pouvoir rotatoire moléculaire $\frac{[\alpha]_D \cdot M}{100}$
Dihexosane $(C_6H_{10}O_5)_2$	+ 132,2°	324	432°
Trihexosane $(C_6H_{10}O_5)_3$	+ 154,3°	486	749°
Tétrahexosane $(C_6H_{10}O_5)_4$	+ 162,6°	648	1067°
Hexahexosane $(C_6H_{10}O_5)_6$	+ 173,2°	972	1703°

Un des chiffres de ce tableau demande une courte explication: c'est celui qui exprime le pouvoir rotatoire spécifique de la trihexosane. Ce chiffre n'est pas conforme à celui qui figure dans notre première communication²⁾, et qui était 162,2°. J'ai en effet constaté que l'échantillon qui avait servi à cette détermination n'était pas absolument pur. Il donnait encore avec l'iode une légère coloration, et son

¹⁾ Helv. 5, 640 (1922); 7, 932, 934 (1924); 8, 946, 948 (1925).

²⁾ Pictet et Jahn, Helv. 5, 640 (1922).

poids moléculaire avait été trouvé trop élevé (498, 505, 508 au lieu de 486). Il devait donc contenir un peu de son polymère supérieur, l'hexa-hexosane, corps dont nous ne soupçonnions alors ni l'existence, ni la difficulté que l'on éprouve à le séparer complètement de la trihexosane. Ces faits ayant été reconnus depuis lors, la trihexosane a pu être préparée à un état de plus grande pureté, et un nouvel échantillon a fourni à la cryoscopie et à l'examen polarimétrique les chiffres suivants, qui sont certainement plus conformes à la réalité:

0,3397 gr subst. — 16,01 gr H₂O. — Abaissement 0,081°

0,3092 gr subst. — 14,69 gr H₂O. — Abaissement 0,080°

Poids moléculaire calculé pour (C₆H₁₀O₅)₃ 486
 Trouvé 485, 487

Pouvoir rotatoire en solution aqueuse:

$c = 3,399 \quad l = 1 \quad t = 21,0^\circ \quad a = 5,25^\circ \quad [\alpha]_D = 154,4^\circ$

$c = 6,184 \quad l = 1 \quad t = 23,5^\circ \quad a = 9,54^\circ \quad [\alpha]_D = 154,2^\circ$

C'est la moyenne de ces deux derniers chiffres que j'ai introduite dans le tableau précédent.

Je n'ignore point que *Pringsheim* et *Wolfsohn*¹⁾ et *Sjöberg*²⁾, qui ont préparé et étudié après nous la trihexosane, ont trouvé pour son poids moléculaire et pour son pouvoir rotatoire des valeurs qui se rapprochent beaucoup de celles que nous avons publiées en premier lieu, soit pour le poids moléculaire 506, 510 (*PW*), 498, 508 (*S*), et pour le pouvoir rotatoire 167,5°; 165,2°; 165,4° (*PW*); 162,9°; 164,0° (*S*). Mais je pense qu'il y a lieu de supposer que ces auteurs ont eu, comme nous, entre les mains une trihexosane contenant un peu d'hexa-hexosane.

En considérant, dans le tableau ainsi corrigé, les chiffres de la quatrième colonne, qui représentent les pouvoirs rotatoires moléculaires des polyhexosanes, on s'aperçoit qu'ils sont proportionnels aux coefficients de polymérisation. Chaque groupe glucosique qui vient s'ajouter à la molécule augmente son pouvoir rotatoire d'une même quantité. Et en exprimant graphiquement cette relation, on voit que la courbe qui relie les valeurs des pouvoirs rotatoires moléculaires est une droite (fig. 1).

Cette expression linéaire invitait à une extrapolation, et l'on pouvait espérer que celle-ci conduirait à une estimation, au moins approximative, du poids moléculaire de l'amidon soluble. En effet, si celui-ci rentre dans la série des polyhexosanes, ce qui paraît très admissible, la valeur de son pouvoir rotatoire moléculaire doit se trouver sur la même droite, et son coefficient de polymérisation peut être déterminé, comme celui de ses polymères inférieurs, en fonction de son pouvoir rotatoire.

Malheureusement une difficulté se présentait. Le pouvoir rotatoire spécifique de l'amidon soluble, qu'il est nécessaire de connaître pour calculer son pouvoir rotatoire moléculaire, n'a pas été établi d'une

¹⁾ B. 57, 887 (1924).

²⁾ B. 57, 1251 (1924).

manière certaine. On trouve à cet égard, dans la littérature, les valeurs les plus diverses, allant de $+186^{\circ}$ à $+202^{\circ}$. On peut sans hésitation conclure de cette indécision que ce que l'on a désigné jusqu'ici sous le nom d'amidon soluble n'est point un corps défini, et que tous ceux qui l'ont préparé par les moyens les plus variés (action des acides sulfurique et chlorhydrique, du chlorure de zinc, du peroxyde de sodium, de la glycérine, etc. sur l'amidon), n'ont eu entre les mains que des mélanges, en proportions diverses, de produits d'une désagrégation plus ou moins avancée.

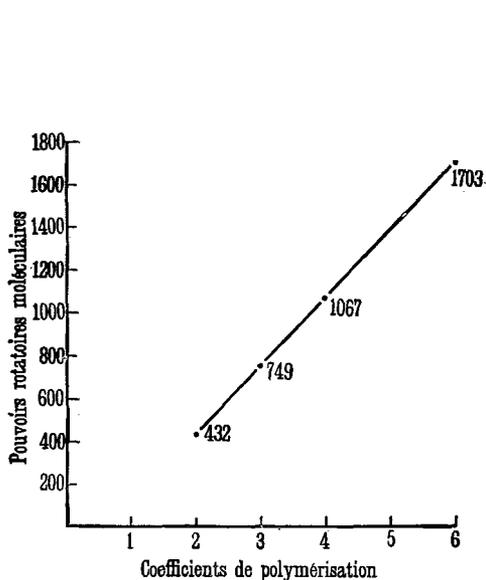


Fig. 1

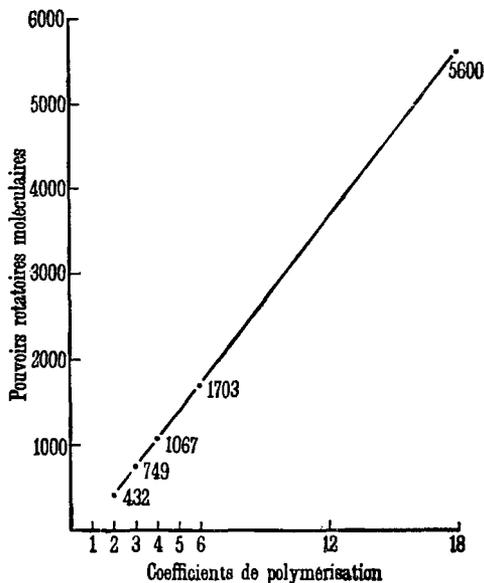


Fig. 2

Toutefois, si l'on passe en revue les quelque 30 valeurs qui ont été données du pouvoir rotatoire spécifique de l'amidon soluble, on voit qu'un très grand nombre d'entre elles se groupent autour du chiffre 189° . Telles sont, par exemple, celles de *Zulkowski*, *Salomon*, *Samec*, *Syniewski*, *Béchamp*, *Pregl*. Il est donc permis de penser que ces auteurs ont étudié des produits de compositions assez semblables, contenant principalement celui des amidons solubles qui est le plus dépolymérisé et qui précède immédiatement l'hexahexosane dans la série des transformations successives de l'amidon. Quant aux produits caractérisés par des pouvoirs rotatoires plus élevés, ce seraient au contraire des mélanges où prédomineraient des corps de moindre dépolymérisation, plus rapprochés de l'amidon lui-même par leur structure.

Je crois donc pouvoir admettre l'existence d'un amidon soluble possédant un pouvoir rotatoire spécifique voisin de $+189^{\circ}$; c'est le seul que je considérerai ici.

Si dans le graphique de la fig. 1 on prolonge la droite au-delà du point correspondant à l'hexahexosane (fig. 2), on voit qu'elle aboutit à un second point qui est celui de l'intersection de l'abscisse 18 et de l'ordonnée 5600. Le chiffre 5600 exprime donc le pouvoir rotatoire moléculaire qu'aurait un composé de la formule $(C_6H_{10}O_5)_{18}$. De ce même chiffre 5600 on peut tirer la valeur du pouvoir rotatoire spécifique du composé. On trouve alors 192° , chiffre qui est très rapproché de celui de 189° admis comme exprimant le pouvoir rotatoire spécifique de l'amidon soluble. Autrement dit, si l'on admet pour l'amidon soluble la formule $(C_6H_{10}O_5)_n$, on trouve qu'aucun autre chiffre que 18 ne peut convenir pour exprimer la valeur de n .

Mais je n'ai pas voulu m'en tenir au seul procédé de l'examen d'un graphique. J'ai tenu à en déduire une formule mathématique qui permît de calculer directement le poids moléculaire de chacune des polyhexosanes en fonction de son pouvoir rotatoire *spécifique*. En établissant l'équation de la droite sur la base des deux premiers points 432 et 749, on obtient l'expression

$$\frac{X - 486}{486 - 324} = \frac{Y - 749}{749 - 432}$$

dans laquelle X est le poids moléculaire et Y le pouvoir rotatoire moléculaire. On en tire l'équation

$$317 X = 162 Y + 32724$$

En remplaçant Y par $1,62 \cdot [\alpha]_D$, on a :

$$(1) \quad X = \frac{32724}{317 - 1,62[\alpha]_D}$$

De cette dernière équation, dans laquelle la seule variable est la valeur du pouvoir rotatoire spécifique $[\alpha]_D$, on tire les poids moléculaires des différentes polyhexosanes.

	Poids moléculaire	
	calculé	trouvé
Tétrahexosane	648	611
Hexahexosane	972	900
Amidon soluble	2916	2975

La concordance n'est certes pas parfaite, mais on la trouvera peut-être suffisante si l'on songe que les considérations qui précèdent sont basées sur des déterminations de pouvoirs rotatoires qui ont été faites à l'aide de solutions aqueuses de concentrations assez semblables, il est vrai, mais non identiques.

Quoiqu'il en soit, l'approximation obtenue me paraît assez grande pour me permettre de tirer de l'ensemble de mes observations les deux conséquences suivantes :

1^o Parmi les produits de désagrégation de l'amidon dont le mélange a reçu le nom d'amidon soluble, il en existe un, de structure chimique plus simple que les autres, et dont le pouvoir rotatoire spécifique est voisin de $+189^{\circ}$. En admettant que, pour ce corps, la même relation existe entre le pouvoir rotatoire et le poids moléculaire que pour ses produits ultérieurs de dépolymérisation, on doit lui attribuer le poids moléculaire de 2975, qui est très rapproché de celui qui correspond à un composé de la formule $(C_6H_{10}O_5)_{18}$. La molécule de l'amidon soluble le plus simple est donc constituée par la condensation de 3 molécules d'hexahexosane $(C_6H_{10}O_5)_6$.

2^o Ce terme de *molécule* doit être conservé pour désigner la dernière particule libre de l'amidon soluble. En effet, la courbe qui réunit son pouvoir rotatoire moléculaire à ceux de tous ses produits de dépolymérisation reste constamment une droite. Il me semble en résulter nécessairement que la condensation successive des molécules des hexosanes s'effectue d'un bout à l'autre de la série par un mécanisme identique et par le jeu des mêmes forces atomiques. S'il en était autrement, et qu'au début de la polymérisation celle-ci se fît par condensation de plusieurs molécules en une seule, tandis que plus tard il y eût simple association de molécules sous l'influence de valences d'un autre ordre, l'apparition de ce nouveau phénomène se traduirait sans aucun doute par un changement d'allure de la courbe, et la formule (1) ne serait plus applicable.

C'est du reste ce qui a lieu dès que l'on considère ceux des constituants de l'amidon soluble dont le pouvoir rotatoire spécifique est supérieur à 196° . A partir de cette valeur de $[\alpha]_D$, le dénominateur de la formule devient négatif et la valeur de X ne peut plus en être tirée.

Je crois donc que dans l'amidon soluble total il se trouve des molécules libres $(C_6H_{10}O_5)_{18}$, dans lesquelles tous les atomes sont reliés chimiquement par leurs valences ordinaires, mais qu'il se peut fort bien qu'il s'y trouve aussi des molécules associées, telles qu'elles existent peut-être dans l'amidon lui-même.

Genève, Laboratoire de chimie organique de l'Université.

Über Schwermetallvanadate und deren Ammoniakate

von Fritz Ephraim und Gottfried Beck.

(30. XI. 25.)

Die Vanadate gehören zu denjenigen Salzen, deren Konstitutionsermittlung nicht abgeschlossen ist, wenn man den Bau der Einzelmolekel kennt, nicht einmal, wenn man weiss, wie sich die Einzelmolekeln zu Isopoly- oder ringförmigen Verbindungen zusammenketten. Das Problem ihrer Erkenntnis ist nicht nur ein rein chemisches, im Sinne alter Konstitutionsforschung, sondern es ist ebensosehr ein morphologisches, jedenfalls ein solches, das über die Betrachtung des Einzelmolekel hinauswächst.

In der Tat liegen schon recht einfach zusammengesetzte Vanadate in verschiedenen Formen vor. Gewisse Alkalivanadate krystallisieren entweder in grossen, bichromatfarbenen Krystallen oder in metallisch goldglänzenden Blättern. Es ist noch nicht einmal festgestellt, wann die eine und wann die andere Modifikation auftritt. Dass es sich hier um blosser Verschiedenheit im Krystallgitter handelt, ist unwahrscheinlich. Ebenso ist der Übergang der farblosen Metavanadate in die intensiv gefärbten „sauren“ Verbindungen natürlich keine Folge blosser „Ionisation“. Weiterhin hat das Auftreten sehr schwer löslicher neben sehr leicht löslichen Verbindungen auch noch unerforschte Gründe, während schliesslich der häufig überraschend leichte Übergang der verschiedenen sauren Stufen ineinander, den in einfacherer Form auch die Chromate zeigen, noch der Klärung bedarf. Seit der Arbeit von *Düllberg*¹⁾, welcher gezeigt hat, dass gewissen Vanadaten eine Hexavanadinsäure, $H_4V_6O_{17}$, zugrunde liegt, ist die Forschung über die Vanadate nicht wesentlich weiter gekommen²⁾.

Das Studium der Vanadate gewinnt aber ein allgemeines Interesse, weil es eine Vorstufe für das Studium der Salze zahlreicher noch wichtigerer Säuren bilden kann, bei denen die Farblosigkeit des Säurerestes, wie bei der Metaphosphorsäure oder der Kieselsäure, die Erkenntnis von Verschiedenheiten verbirgt, die bei den Vanadaten schon durch den blossen Anblick sich zu erkennen geben. Zur Ausfüllung einiger besonders störender Lücken in der Kenntnis der Vanadate haben wir nun zunächst eine rein präparative Untersuchung unternommen.

Die Schwermetallvanadate. — Reine Schwermetallvanadate sind auffälligerweise bisher noch so gut wie unbekannt, mit Ausnahme

¹⁾ Z. physikal. Ch. **45**, 129 (1903).

²⁾ Etwas besser sind wir über die freie Vanadinsäure orientiert, die in kolloider Lösung vorkommt; vgl. *Gessner*, Kolloidchem. Beihefte **19**, 1 (1924).

der wenigen, die sich durch Schwerlöslichkeit auszeichnen und die bei Schwermetallsalz-Zusatz zur Vanadatlösung sofort ausfallen (Salze von Silber, Blei, einwertigem Thallium). Es hat dies folgenden Grund: versucht man, Alkalinanadate mit Schwermetallsalzen umzusetzen, so erhält man, falls nicht eines der erwähnten schwerlöslichen Salze entsteht, durchgängig Komplexverbindungen, die neben dem Schwermetall noch Alkali enthalten, jedenfalls die Alkalisalze einer Metallvanadinsäure darstellen und sich durch ziemliche Löslichkeit auszeichnen. Besonders *Radau*¹⁾ und *Manasse*²⁾ haben vergeblich versucht, nach dieser Methode alkalifreies Vanadat zu erhalten, auch die von *Radau* beschriebene Darstellung reinen Manganvanadates muss füglich bezweifelt werden. Was von *Berzelius* als Schwermetallvanadat angesprochen wurde, war entweder aus der Lösung nicht in reinem Zustande isolierbar oder es war gleichfalls alkalihaltiges Salz. Die von einigen Autoren durch Zusammenschmelzen der Komponenten erhaltenen Schwermetallvanadate, die meist schwerlöslich waren, sind gemäss ihrer Herstellung nicht als Individuen charakterisiert.

Zur Herstellung alkalifreier Verbindungen versuchten wir zuerst, Bariummetavanadat mit der berechneten Menge Schwermetallsulfat umzusetzen. Das so entstehende Schwermetallvanadat erwies sich im Falle des Zinks, Nickels u. a. m. in Wasser unlöslich und konnte daher nicht vom Bariumsulfat getrennt werden. Beim Ausziehen mit Essig- oder Salpetersäure gelang es zwar in einigen Fällen (vergl. Zinksalz), besonders durch Zusatz von Alkohol und Äther zur entstehenden Lösung, saures Metallvanadat zu gewinnen, doch erfolgte die Krystallisation schwierig, die Produkte waren durch anderes Schwermetallsalz verunreinigt und die erhaltenen Resultate waren nicht immer reproduzierbar.

Zu vorzüglichen Erfolgen führte jedoch die Methode, saures Bariumvanadat mit Schwermetallsulfat umzusetzen, da die so entstehenden sauren Schwermetallvanadate in Lösung blieben, so Bariumsulfat abfiltriert und durch Einengen der Lösung oder Alkoholzusatz leicht isoliert werden konnten, wobei ihre ausgezeichnete Krystallisationskraft gute Dienste leistete. Die Herstellung normaler Schwermetallvanadate wurde zwar auf diese Weise noch nicht erreicht, doch wird im folgenden dargetan, dass auch die sauren Metallvanadate in überaus typischer Weise Ammoniak addieren, ohne dass der Charakter der entstehenden Verbindungen zu wesentlichen Zweifeln Anlass gibt.

Hergestellt wurden die alkalifreien Vanadate von Nickel, Kobalt, Kupfer, Zink, Cadmium, Mangan und Beryllium. Als Ausgangsmaterial für die Herstellung diente ein Bariumsalz von der Formel $2 \text{BaO}, 3 \text{V}_2\text{O}_5, 12 \text{H}_2\text{O}$. Die Zusammensetzung der Schwermetallsalze war meist die gleiche, d. h. $2 \text{MeO}, 3 \text{V}_2\text{O}_5, \text{aq}$, wobei aq den Zahlen 12 oder 15 ent-

¹⁾ A. 251, 114 (1889).

²⁾ A. 240, 23 (1887).

sprach. In einigen Fällen nähert sich die Zusammensetzung der Formel 3MeO , $5\text{V}_2\text{O}_5$, aq, was übrigens gegen die erstgenannte nur einen geringen Analysenunterschied ausmacht. Einige der Verbindungen krystallisieren ähnlich dem Bleijodid, während andere grössere, oft sehr schön ausgebildete Krystalle trikliner Form, sechsseitige Blättchen oder Säulen bilden. Die Farbe derselben ist orange bis braun. Soweit sie durch Alkohol aus der Lösung gefällt werden müssen, erscheinen die Verbindungen zuerst in öliger Form; sie erhärten in einigen Fällen schon in wenigen Minuten, in anderen bleiben sie tage- oder wochenlang in diesem Zustande. Über das Bleisalz, das im Zusammenhang mit seiner Schwerlöslichkeit ganz andere Eigenschaften besitzt, vergl. im experimentellen Teil.

Die Salze verlieren bei 220° ihr Krystallwasser grossenteils oder vollständig. Viele werden dabei sehr dunkel, verändern sich aber chemisch nicht, da sie nachher unverändert in Wasser wieder löslich sind. Bei einigen jedoch tritt eine chemische Veränderung insofern ein, als das Schwermetallion auf Kosten des Vanadatrestes oxydiert wird (Eisen, Kobalt). In diesem Falle wurde von der näheren Untersuchung der Ammoniaklagerungsprodukte abgesehen.

Die Ammoniakate. — Die Ammoniakate der Schwermetallvanadate unterscheiden sich in vieler Hinsicht von denjenigen der Salze anderer Säuren. Während im allgemeinen Ammoniakate durch Überleiten von Ammoniakgas über das Schwermetallsalz mit ziemlicher Geschwindigkeit entstehen, oft sogar unter merklicher Wärmeentwicklung, vollzieht sich hier die Addition mit extremer Langsamkeit. Sie ist oft nach 24 Stunden noch kaum bemerkbar, so dass anfangs angenommen wurde, dass eine wesentliche Ammoniakaddition nicht stattfindet. Setzt man aber die Digestion sehr lange fort, so findet man doch eine dauernde Gewichtszunahme, die an die Wässerungserscheinungen bei manchen Gelen erinnert. Nach einer Reihe von Tagen ist dann die Substanz gewichtskonstant. Treibt man einen Teil des Ammoniaks aus und nimmt die Beladung erneut vor, so hat sich die Geschwindigkeit der Ammoniakaufnahme nicht wesentlich verbessert, ein Zeichen dafür, dass Auflockerung hier keine Rolle spielt. Durch Digestion mit flüssigem Ammoniak kann die Addition stark beschleunigt werden.

Die Menge des aufgenommenen Ammoniaks ist bedeutend. Sie erreicht meist die Zahl von sechs Molekeln pro Schwermetallatom und überschreitet sie in einigen Fällen, was nach früheren Erfahrungen auf das grosse Volumen des in den Verbindungen enthaltenen Radikals V_2O_6 bzw. V_6O_{17} zurückgeführt werden kann. Dass es sich nicht um blosse Adsorptionsverbindungen handelt, folgt aus den Farben der Substanzen; die Hexamine haben meist diejenigen Farben, die auch bei den Schwermetallsalzen anderer Säuren bei Hexaminen beobachtet werden. Auch Abbaustufen geben sich vielfach durch Auftreten ver-

schiedenartiger Färbung kund, so ist die ammoniakreichste Nickelverbindung hellblau bezw. violett, sie wird beim Abbau weiss, später tritt eine intensiv gelbe Stufe auf, schliesslich erhält man ein kupferbraunes Ammoniakat. Das Auftreten fester Lösungen beim Abbau ist hier so verbreitet und erschwert die Erkenntnis des Abbaustufen so sehr, dass die Abbauversuche nur in orientierender Weise ausgeführt wurden; immerhin zeigten sie, dass mit einer gewissen Regelmässigkeit ausser dem Hexammin noch das Triammin, oft auch das Monammin auftritt.

Man kann im Zweifel sein, ob sich bei der Behandlung der sauren Vanadate mit Ammoniak nicht neutrale Verbindungen bilden, indem aus Vanadinpentoxyd und Ammoniak zuerst eine Amidovanadinsäure gebildet wird. Es scheint dies aber nicht der Fall zu sein, denn es gibt saure Vanadate, die mit Ammoniak überhaupt nicht reagieren, z. B. $(\text{NH}_4)_2\text{O}, 3 \text{V}_2\text{O}_5$, sowie ein saures Bariumvanadat. Auch spricht die Zusammensetzung der erhaltenen Hexammine gegen eine solche Annahme; diese Verbindungen haben die Farbe der üblichen Hexammine; wäre ein Teil ihres Ammoniaks andersartig gebunden, so sollten sie die Farbe niederer Ammine besitzen. Leider ist es nicht möglich, durch Abbau zu den ursprünglichen sauren Salzen zurückzukommen, denn die letzten Ammoniakmengen entweichen erst bei einer Temperatur, bei der das Ammoniak bereits reduzierend auf den Vanadinsäurerest einwirkt. Wenn wir daher auch annehmen möchten, dass hier in der Tat Ammoniakate saurer Salze vorliegen, so wollen wir dies doch noch nicht als bewiesen erachten. Da viele Ammoniumsalze weitere Mengen von Ammoniak aufnehmen, so überzeugten wir uns davon, dass Ammoniumvanadat selbst in flüssigem Ammoniak nicht verändert wird.

Auch Phosphate von Schwermetallen addieren, wie wir beobachteten, Ammoniakgas in reichlicher Menge, und zwar mit der gleichen oder noch grösserer Langsamkeit, wie die Vanadate. Hier ist der Wassergehalt der Verbindung, den schon *Ley* und *Wiegner*¹⁾ für die Aufnahmegeschwindigkeit und den *Ephraim*²⁾ sogar für die Aufnahmemöglichkeit als massgebend erkannt hatte, von besonderem Einfluss. Im experimentellen Teil wird dies am Beispiel des tertiären Kupferphosphates gezeigt.

Experimenteller Teil.

Darstellung der Schwermetallvanadate.

Zur Darstellung der Schwermetallvanadate diente ein saures Bariumvanadat von der Formel $2 \text{BaO}, 3 \text{V}_2\text{O}_5, 12 \text{H}_2\text{O}$ als Ausgangsmaterial. Zu seiner Herstellung kocht man 30 gr Ammoniummetavanadat mit 15 gr Calciumoxyd und 200 cm³ Wasser, bis der Geruch nach Ammoniak verschwunden ist, wobei man das verdunstete Wasser

¹⁾ Z. El. Ch. 11, 585 (1905).

²⁾ z. B. Z. physikal. Ch. 83, 201 f. (1913).

von Zeit zu Zeit ersetzt. Alsdann versetzt man die Flüssigkeit mit soviel konz. Salzsäure, dass sie gerade dauernd gelb bleibt und fügt nun 500 cm³ 2-n. Essigsäure hinzu, wodurch der vorhandene Niederschlag grösstenteils gelöst wird. Nunmehr fällt man mit einer Lösung von 90 gr Bariumchlorid in 300 cm³ Wasser und 100 cm³ 2-n. Essigsäure und lässt 2—3 Stunden stehen. Der entstehende Niederschlag lanzettförmiger, bichromatfarbener Krystalle ist das gewünschte Bariumsalsz.

0,3743 gr Subst. gaben 0,1582 gr BaSO₄ und verbrauchten nach Reduktion mit SO₂ 21,12 cm³ 0,1-n. KMnO₄

2,9470 gr Subst. gaben 0,6296 gr H₂O (220°).

2 BaO, 3 V ₂ O ₅ , 12 H ₂ O.	Ber. BaO 28,7	V ₂ O ₅ 51,2	H ₂ O 20,2%
	Gef. „ 28,0	„ 51,5	„ 21,3%

Trinickel-dekavanadat, 3 NiO, 5 V₂O₅, 24 H₂O.

9,05 gr des Bariumsalszes wurden mit 4,74 gr kryst. Nickelsulfat und 20 cm³ Wasser bei etwa 40° auf dem Wasserbade eine Stunde lang digeriert, wobei häufig umgerührt wurde. Nach Filtration vom ausgeschiedenen Bariumsulfat wurde mit einer Mischung von 15 cm³ Alkohol und 5 cm³ Äther versetzt. Es bilden sich sofort zwei Schichten, eine schwerere, olivgrüne, die nach etwa fünf Minuten zu einer gelben, strahligen Krystallmasse erstarrt, und eine leichtere, fast farblose, aus der sich noch eine geringe Menge gelber, stark glänzender Blättchen ausscheidet. Gesamtausbeute 7,2 gr des Nickelsalszes, entspr. 94% der Theorie. — Die Verbindung verliert ihr Krystallwasser bei 220° und wird dunkelbraun. In Wasser ist sie, wie alle in dieser Art hergestellten Vanadate, leicht löslich.

3,0912 gr Subst. verloren 0,8459 gr H₂O

0,3282 gr Subst. gaben 0,1731 gr Ni-Dimethylglyoxim

0,2781 gr entwässerter Subst. verbrauchten nach Reduktion mit SO₂ 23,8 cm³ 0,1-n. KMnO₄

0,1181 gr Subst. gaben 0,1429 gr Ni-Dimethylglyoxim.

3 NiO, 5 V ₂ O ₅ , 24 H ₂ O	Ber. NiO 14,4	H ₂ O 27,6%
	Gef. „ 14,0	„ 27,3%

3 NiO, 5 V ₂ O ₅	Ber. NiO 19,8	V ₂ O ₅ 80,2%
	Gef. „ 20,4	„ 78,0%

Dikobalt-hexavanadat, 2 CoO, 3 V₂O₅, 15 H₂O.

Die Darstellung erfolgte, analog wie beim Nickelsalsz, unter Verwendung von 8,26 gr Bariumsalsz, 4,66 gr kryst. Kobaltsulfat und 30 cm³ Wasser. Zusatz von Alkohol ist hier nicht nötig, das Filtrat vom Bariumsulfat scheidet hier schon von selbst beim Erkalten grosse, gut ausgebildete Krystalle aus, die aus sechsseitigen Blättchen bestehen und wahrscheinlich triklin sind. Eine krystallographische Untersuchung des schönen Körpers scheiterte leider an der grossen Geschwindigkeit, mit der er verwitterte. Er ist von glänzender, brauner Farbe, verliert an der Luft rasch seinen Glanz und wird orangebraun.

Die Krystallisation erfolgt auch im Anfang langsam, die Krystalle sind alle am Boden der Krystallisierschale festgewachsen und schräg nach oben ausgebildet. Die Mutterlauge gibt beim Verdunsten im Exsikkator bis auf den letzten Tropfen weitere Krystalle des gleichen Aussehens.

Beim Erhitzen auf 220° verliert der Körper alles Krystallwasser. Es entstehen schwarze Pseudomorphosen nach dem Hydrat, die sich aufblähen und wie Blätterteig in einzelne Schichten zerfallen. Möglicherweise oxydiert sich hierbei das Kobalt auf Kosten des fünfwertigen Vanadins, wodurch sich erklären würde, dass das entwässerte Salz, im Gegensatz zu den anderen hier beschriebenen, gasförmiges Ammoniak nur höchst unvollkommen aufnimmt.

0,9861 gr Subst. gaben 0,2734 gr H₂O (220°) und 0,9282 gr CoSO₄. Sie verbrauchten 64,1 cm³ 0,1-n. KMnO₄.

0,3278 gr wasserfreie Subst. verbrauchten nach Reduktion mit SO₂ 28,05 cm³ 0,1-n. KMnO₄.

2 CoO, 3 V ₂ O ₅ , 15 H ₂ O	Ber. CoO 15,7	H ₂ O 27,9%
	Gef. „ 16,0	„ 27,7%

2 CoO, 3 V ₂ O ₅	Ber. V ₂ O ₅ 78,4%	Gef. V ₂ O ₅ 77,8%
--	--	--

Tricupri-dekavanadat, 3 CuO, 5 V₂O₅, 22 H₂O.

9,05 gr des Bariumsalses werden wie beschrieben mit 4,05 gr Kupfervitriol in 20 cm³ Wasser auf dem Wasserbade digeriert. Nach dem Filtrieren fallen auf Zusatz von 100 cm³ Alkohol nur wenige Krystalle aus. Auf Zusatz von 250 cm³ Äther trübt sich die olivgrüne Lösung milchig und scheidet allmählich dünne, irisierende, dem Bleijodid ähnliche Blättchen aus. Die Ausbeute ist hier geringer als beim Kobalt- und Nickelsalz; der Rest ist durch Alkohol-Äthergemisch nicht mehr fällbar. — Das Salz ist bei 220° entwässert und hat rostbraune Farbe angenommen.

0,4575 gr Subst. gaben 0,1170 gr H₂O und 0,0668 gr Cu₂S und verbrauchten 29,8 cm³ 0,1-n. KMnO₄.

3 CuO, 5 V ₂ O ₅ , 22 H ₂ O	Ber. CuO 15,47	V ₂ O ₅ 59,17	H ₂ O 25,75%
	Gef. „ 14,6	„ 58,6	„ 25,6%

Diberyllo-hexavanadat. 2 BeO, 3 V₂O₅, 11 H₂O.

Dargestellt durch doppelte Umsetzung zwischen Berylliumsulfat und dem Bariumvanadat, entsprechend der Beschreibung bei den obigen Salzen. Alkohol erzeugt in der vom Bariumsulfat abfiltrierten Flüssigkeit keine Fällung; nach Zugabe von Äther entstehen, wie beim Nickelsalz, zwei Flüssigkeitsschichten, von denen hier jedoch auch die obere stark orange gefärbt ist und von denen die untere hier nicht erstarrt; das Salz ist also viel leichter löslich als die anderen. Die obere Schicht wurde abgehebert und die untere bei gelinder Wärme eingedunstet, wobei die Temperatur von 50° nicht überschritten werden darf, da sich sonst, wie auch bei den anderen Vanadaten, schwer-

lösliche braune Krusten von Vanadinsäure oder saureren Vanadaten absetzen. Nach Einengung krystallisieren im Eisschrank aus der dickflüssigen Lösung unregelmässig aufgehäuften Krystalle von dunkel-oranger Färbung; sie ähneln im Aussehen der Kobaltverbindung, sind aber weniger flach, sondern mehr als schräge, sechsseitige Säulen ausgebildet. Sie sind ziemlich hygroskopisch.

Beim Erhitzen auf 220° verlieren sie das Krystallwasser, werden dabei zuerst schwarz, dann kaffeebraun, nach Verreiben rostbraun. Sie sind auch nach der Entwässerung recht hygroskopisch.

2,7486 gr Subst. gaben 0,6718 gr H₂O.

2 BeO, 3 V₂O₅, 11 H₂O Ber. H₂O 24,9% Gef. H₂O 25,4%.

Die Beryllium- und Vanadinbestimmung wurde in einer durch Ammoniakabbau des Ammoniakates (vgl. unten) hinterbliebenen Substanz vorgenommen. 0,3495 gr dieser Substanz verbrauchten 33,7 cm³ 0,1-n. KMnO₄; 0,8094 gr Subst. gaben 0,0688 gr BeO. Die Bestimmung des BeO geschah durch Aufschluss der Substanz vor dem Gebläse mit Kaliumnatriumcarbonat, Lösen in Wasser und Kochen, wobei Be(OH)₂ ausfiel, mit dem die Bestimmung wie üblich zu Ende geführt wurde. Die Substanz enthielt also 8,7% BeO und 87,94% V₂O₅; Molekularquotienten 0,34 bzw. 0,49, d. h. nahezu 2 : 3.

Dizinc-hexavanadat, 2 ZnO, 3 V₂O₅, 15 H₂O.

14,51 gr des Bariumsalzes werden mit 9,50 gr Zinkvitriol umgesetzt. Es entsteht eine bichromatfarbene Lösung. Beim Überschichten mit 10 cm³ Alkohol bilden sich an der Grenzfläche Öltröpfchen, die langsam zu Boden fallen, beim Vermischen der beiden Schichten entsteht jedoch zunächst keine Fällung. Nach einiger Zeit, besonders beim Reiben, bilden sich dann bleijodid-ähnliche Krystalle von gleichem Aussehen wie das Kupfersalz. Bei Vergrößerung erscheinen sie als sechsseitige, ganz dünne, perlmutterglänzende Blättchen. Setzt man weitere 30 cm³ Alkohol zu, so vermehrt sich die Fällung noch, wird jedoch nicht, wie z. B. beim Nickelsalz, quantitativ.

1,1025 gr Subst. gaben 0,2512 gr H₂O

3,5820 gr Subst. gaben 0,9717 gr H₂O

2 ZnO, 3 V₂O₅, 15 H₂O Ber. H₂O 27,8 Gef. 27,4 27,1%

Entwässerte Substanz: 0,2398 gr Subst. gaben 0,0780 gr ZnS; 0,2700 gr Subst. verbr. 22,5 cm³ 0,1-n. KMnO₄.

2 ZnO, 3 V₂O₅, H₂O Ber. ZnO 22,4 V₂O₅ 75,1%

Gef. „ 21,6 „ 75,9%

Eine andere Verbindung wurde durch Behandeln des Zink-metavanadates mit Salpetersäure erhalten. Zu diesem Zwecke wurde aus einer Lösung von 2,85 gr Ammonium-metavanadat mittels Bariumchlorid das Barium-metavanadat ausgefällt, dies ausgewaschen und mit 3,578 gr Zinkvitriol in wenig Wasser bei 60° digeriert. Die entstehende Mischung wurde mit 10 cm³ normaler Salpetersäure versetzt und nunmehr vom Bariumsulfat abfiltriert. Die Flüssigkeit wurde sodann mit einer Alkohol-Äthernischung versetzt, wobei zuerst eine geringe Menge

von Zinksulfat ausfiel, später ein Salz, das dem oben beschriebenen Zinkvanadat ähnelte. Es erwies sich als Oktohydrat von der Zusammensetzung $3 \text{ZnO}, 5 \text{V}_2\text{O}_5, 8 \text{H}_2\text{O}$.

0,6572 gr Subst. gaben 0,0714 gr H_2O und verbrauchten $50,7 \text{ cm}^3$ 0,1-n. KMnO_4
 $3 \text{ZnO}, 5 \text{V}_2\text{O}_5, 8 \text{H}_2\text{O}$ Ber. H_2O 11,0 V_2O_5 70,2 ZnO 19,8%
 Gef. „ 11,1 „ 70,3 „ 19,6 (Diff.)%

Dicadmium-hexavanadat, $2 \text{CdO}, 3 \text{V}_2\text{O}_5, 15 \text{H}_2\text{O}$.

8,54 gr $2 \text{BaO}, 3 \text{V}_2\text{O}_5, 12 \text{H}_2\text{O}$ wurden mit 4,096 gr kryst. Cadmiumsulfat wie beschrieben umgesetzt. Nach zweistündigem Stehen der Lösung krystallisierten grosse, sechsseitige, orangefarbene Krystalle von gleichem Aussehen wie das Kobaltsalz aus. Bei weiterer Konzentration der Mutterlauge im Exsikkator trat aber Zersetzung ein, indem sich zuerst braune, dann schwarze Abscheidungen bildeten. Da zudem die Lösung stark zu Übersättigung neigt, so ist es besser, die Ausfällung wie beschrieben mit Alkohol und Äther vorzunehmen; das ausfallende Öl erstarrt allerdings nur langsam, indem es zuerst in eine schmierige Masse übergeht.

4,7876 gr Subst. verloren bei 220° 1,2639 gr H_2O
 $2 \text{CdO}, 3 \text{V}_2\text{O}_5, 15 \text{H}_2\text{O}$ Ber. H_2O 21,2% Gef. H_2O 21,0%
 0,5183 gr entwässerte Subst. verbrauchten $38,8 \text{ cm}^3$ 0,1-n. KMnO_4
 0,4251 gr gaben 0,2139 gr CdSO_4
 $2 \text{CdO}, 3 \text{V}_2\text{O}_5$ Ber. CdO 31,9% V_2O_5 68,1%
 Gef. „ 31,0% „ 68,0%

Dimangano-hexavanadat, $2 \text{MnO}, 3 \text{V}_2\text{O}_5, 11 \text{H}_2\text{O}$.

11,50 gr des Bariumsulfates werden bei Gegenwart von 20 cm^3 Wasser mit 5,50 gr kryst. Mangansulfat umgesetzt. Die Temperatur darf 50° nicht überschreiten, da sonst beträchtliche Mengen höherer Manganoxyde ausgeschieden werden. Aus der filtrierten Lösung fallen 20 cm^3 Alkohol nur geringe Mengen von Öltröpfchen, weitere 30 cm^3 jedoch geben eine fast quantitative Fällung. Das Öl ist nur schwer und nach langem Rühren zur Krystallisation zu bringen. Unter dem Mikroskop erscheinen die Krystalle wie die des Zink- und Kupfersulfates.

1,6465 gr Subst. gaben 0,3684 gr H_2O
 0,2192 gr Subst. verbrauchten $14,1 \text{ cm}^3$ 0,1-n. KMnO_4
 $2 \text{MnO}, 3 \text{V}_2\text{O}_5, 11 \text{H}_2\text{O}$ Ber. H_2O 22,3 V_2O_5 61,7 MnO 16,7%
 Gef. „ 22,4 „ 61,3 „ 16,3%

Die Darstellung eines Ferrovanadates gelang nicht. Wie schon *Berzelius* beobachtete, oxydiert sich das Ferroion leicht auf Kosten der Vanadinsäure. Auch wenn man Ferrojodid mit dem Cuprivanadat umsetzt, erhält man bald nach Abscheidung des Cuprojodides einen grünen Niederschlag unerwünschter Zusammensetzung.

Triplumbo-tetranadat, $3 \text{PbO}, 2 \text{V}_2\text{O}_5, 2 \text{H}_2\text{O}$.

Im Zusammenhang mit der Schwerlöslichkeit der Bleivanadate verläuft die Umsetzung hier unter Bildung eines wesentlich stärker

basischen Salzes. Versetzt man eine 10-proz. Lösung des Mangansalzes solange mit einer Bleinitratlösung, als noch ein Niederschlag entsteht, so erhält man eine schwerlösliche, hellgelbe Fällung eines bisher noch nicht beschriebenen Bleivanadates.

4,3990 gr Subst. gaben 0,1688 gr Wasser
 0,5650 gr Subst. gaben 0,4819 gr PbSO₄ und verbrauchten 20,3 cm³ 0,1-n. KMnO₄
 3 PbO, 2V₂O₅, 2H₂O Ber. PbO 62,5 V₂O₅ 34,0 H₂O 3,4%
 Gef. „ 62,8 „ 33,4 „ 3,7%

Es folgen hier noch Angaben über einige bisher nicht beschriebene Erdalkalivanadate, die teils dargestellt wurden, um das Verhalten saurer Vanadate gegen Ammoniakgas zu prüfen, teils um die Löslichkeitsbedingungen der Erdalkalivanadate näher zu ermitteln.

Calciumsalz 2 CaO, 5 V₂O₅, 5 H₂O.

Saures Ammoniumvanadat wurde mit Kalk bis zur Vertreibung des Ammoniaks gekocht, die Lösung dann mit 2-n. Essigsäure stark angesäuert und konzentriert, bis sie beim Abkühlen auf Zimmertemperatur reichlich Krystalle ergab. Dieselben bildeten kurze, bichromatfarbene Prismen, die nach dem Trocknen bei 30° analysiert wurden. Beim Entwässern werden sie braun, hydratisierten sich aber bei Gegenwart von Wasser wieder rasch unter Regeneration der gelben Farbe.

0,3460 gr Subst. verbrauchten 31,0 cm³ 0,1-n. KMnO₄ und gaben 0,0357 gr CaO.
 2 CaO, 5V₂O₅, 5H₂O Ber. CaO 10,1 V₂O₅ 82,0 H₂O 8,1%
 Gef. „ 10,5 „ 81,8 „ 7,7 (Diff.)%

Tristrontium-tetrvanadat, 3 SrO, 2 V₂O₅, 2 H₂O.

Diese bisher nur in wasserfreiem Zustande durch Zusammenschmelzung der Komponenten erhaltene Verbindung entsteht auch, wenn man zu einer 2-n. Lösung von 3 K₂O, 2 V₂O₅ eine solche von Strontiumnitrat zutröpfelt. Dieselbe ist krystallinisch.

0,2760 gr Subst. gaben 0,2179 gr SrSO₄ und 0,0166 gr H₂O. Sie verbrauchten 15,4 cm³ 0,1-n. KMnO₄
 3 SrO, 2V₂O₅, 2H₂O Ber. SrO 43,6 V₂O₅ 51,3 H₂O 5,1%
 Gef. „ 44,2 „ 51,4 „ 6,0%

Es sei bemerkt, dass die Lösungen von Salzen der drei Erdalkalien gegen Alkali-pyrovandatlösung beträchtliche Fällbarkeitsunterschiede aufweisen. Während eine 2-n. Natriumvanadatlösung bei Zimmertemperatur von Strontiumsalzen schon in sehr grosser Verdünnung quantitativ gefällt wird, wird sie selbst von 10-n. Calciumsalzlösung nicht oder wenigstens erst nach recht langer Zeit gefällt. Strontiumsalzlösung gibt in 0,005-n. Konzentration noch keine Fällung, in 0,01-n. erscheint erst nach längerer Zeit eine Opaleszenz, in 0,02-n. eine Trübung, in stärkerer ein Niederschlag. Da somit ein erheblicher Fällungsunterschied zwischen Calcium- und Strontiumsalzen besteht, so könnte man daran denken, das Natriumpyrovandatlösung als qualita-

tives Reagens zur Erkennung von Strontiumion neben Calciumion zu verwerten. Der Unterschied in der Löslichkeit ist erheblich grösser als bei den Sulfaten. Beim Kochen geben aber auch Calciumsalze etwa von der gleichen Konzentration ab eine Fällung, bei der Strontiumsalze dies in der Kälte tun. Etwa vorhandenes Bariumsalz kann man vorher durch Bichromat ausscheiden. Wir haben versucht, die Methode auch zur quantitativen Bestimmung des Strontiumions neben Calciumion zu verwerten, doch reicht ihre Schärfe hierzu nicht aus.

Die Ammoniakate.

Nickelsalz. — Die Ammoniakgas-Anlagerung war nach vier Tagen praktisch beendet. 2,23 gr $2 \text{ NiO}, 3 \text{ V}_2\text{O}_5$ hatten in ungefähr gleichmässig fortschreitender Gewichtszunahme 0,796 gr NH_3 absorbiert, entsprechend 14,7 Mol. Weitere Mengen wurden bei Zimmer-temperatur nicht aufgenommen. Während der Absorption hatte sich die braune Substanz in ein grauviolettes Pulver verwandelt.

Der Abbau dieses wie der folgenden Ammoniakate geschah in der kürzlich¹⁾ beschriebenen Weise. Die Substanz, die kurze Zeit an der Luft gelegen hatte, enthielt zu Beginn des Abbaues noch 0,696 gr NH_3 . Sie begann bei 87° Ammoniak abzugeben; der Zersetzungspunkt stieg dann rasch auf 94° , wo er eine gewisse Zeit verblieb und wo die Farbe von hellviolett in weiss umschlug. Nachdem bei wenig erhöhter Temperatur noch eine geringe Ammoniakmenge entwichen war, enthielt der Rückstand noch 0,669 gr NH_3 , entsprechend 12 Mol. Jedes Nickelatom hatte also 6 Mol. NH_3 zurückbehalten. — Erst bei 125° begann neue Ammoniak-Entwicklung, die nach Überhitzung bis auf 135° , wo die Gasentwicklung noch langsam verlief, weit unter die ursprüngliche Anfangstemperatur herunter verfolgt werden konnte. Sie sank anfangs bis auf etwa 113° (Gehalt von 11 Mol.) und stieg dann langsam bis auf 119° . Dabei war die Substanz zuerst grün, dann gelb geworden, hatte aber noch einen Stich ins Grünliche. Der Ammoniakgehalt betrug bei 119° noch 9,5 Mol. Bei 128° betrug er noch 8 Mol. und bei

Temp.	138	149	160	177	189	198	214	225°
Mol. NH_3	7	6,2	5,7	5,7	5,2	4,4	2,7	2,6

Die Farbe war von 128° an rein gelb, sie blieb so bis 198° , wo sie goldgelb erschien. Erst bei 214° trat ein Farbumschlag in kupferbraun ein.

Man kann also sagen, dass die über 12 Mol. absorbierten Ammoniakmengen bis 108° entwichen sind. Die hier ursprünglich violette, nunmehr weisse Substanz (Hexammin) geht nun über eine Reihe fester Lösungen in eine gelbe über, die bei 160° die Zusammensetzung des Triamins besitzt. Bei 198° sind noch 4 Mol. NH_3 gebunden (Di-

¹⁾ Z. anorg. Ch. **147**, 33 (1925).

ammin). Bei 214° erfolgt Abgabe weiterer zwei Molekeln (Bildung von Monammin).

Kupfersalz. — Die Ammoniakaufnahme erfolgte hier viel langsamer. 2,82 gr der entwässerten Substanz hatten bei Zimmertemperatur addiert:

nach Tagen	1	2	3	5	7	8	9
gr NH ₃	0,12	0,23	0,32	0,64	0,81	0,94	0,94

Die Farbe war die gewöhnliche blaue der Hexammine. Die Addition entsprach 12,6 Mol. (ber. auf die Verb. 2 CuO, 3 V₂O₆), es lag also, auf je ein Kupferatom bezogen, ein Hexammin vor.

Der Abbau setzte unter 94° kaum ein. Der Ammoniakgehalt betrug bei

Temp.	110	120	145	170	180	190	215	238	245°
gr NH ₃	0,83	0,80	0,63	0,52	0,51	0,46	0,39	0,32	0,20
Mol. NH ₃	11	11	8,6	7,0	7,0	6,3	5,3	4,4	2,8

Die Farbe wird bei 120° hellgrün, bei 215° treten rostbraune Partien auf, bei 245° ist sie rein braun. Zwischen 190 und 210° pausiert die Entwicklung vollständig. Der Abbau vom Hexammin (blau) zum Triammin (grün) erfolgt demnach in der Hauptsache zwischen 120 und 145°, der vom Triammin zum Monammin (braun) zwischen 215 und 245°.

Kobaltsalz. — Die Ammoniakaddition war hier nur gering. 1,83 gr entwässerte Substanz addierten innerhalb von vier Tagen 0,23 gr NH₃, dann fast nichts mehr. Die Substanz war offenbar beim Entwässern verändert worden, wahrscheinlich indem der Vanadatrest das Kobalt oxydiert hatte. Von Abbaueversuchen wurde daher Abstand genommen.

Berylliumsalz. — Die Anlagerung erfolgte hier ausserordentlich langsam. 2,03 gr entwässerte Substanz addierten innerhalb der ersten fünf Tage in regelmässiger Steigerung im ganzen 0,23 gr NH₃; nach im ganzen elf Tagen hatten sie 0,43 gr und nach 15 Tagen 0,53 gr, entsprechend 12 Mol. aufgenommen. Gegen Schluss war die Farbe rasch heller geworden; sie war endlich weiss, mit geringem Stich ins Grünbraune.

Bei einem zweiten Versuch addierten 1,90 gr Substanz 0,54 gr NH₃. Bei den Temperaturen zwischen 51 und 154° entweichen im ganzen 0,04 gr NH₃, also 1 Mol.; die Farbe geht von weiss in grau über. Zwischen 160 und 220° erfolgt der Abbau zum ockerbraunen Triammin. Der Ammoniakgehalt betrug bei 180° noch 10, bei 210° noch 9 Mol. NH₃. Weiterer Zerfall erfolgt zwischen 260 und 295°, wo Monammin entsteht. Der Gehalt betrug bei 260° 5 Mol., bei 285° 4 Mol., bei 295° noch 2,6 Mol. NH₃. Hier war der Rückstand schwarz geworden. Es ist anzunehmen, dass bei dieser hohen Temperatur das Ammoniakgas schon reduzierend bzw. nitridbildend auf den Vanadatrest wirkt und

dass die schwarze Farbe durch die hierbei entstehenden Produkte verursacht wird. Überhaupt liess sich der Abbau der letzten Ammoniakmolekeln nirgends ohne derartige Störung durchführen; immer enthält der Rückstand dann schon Reduktionsprodukte.

Zinksalz. — 2,52 gr wasserfreies $2 \text{ZnO}, 3 \text{V}_2\text{O}_5$ addierten innerhalb von 11 Tagen in ziemlich regelmässiger Gewichtszunahme 0,92 gr NH_3 , entspr. 16 Mol. Vier Mol. entwichen bereits beim Stehen der Substanz bei Zimmertemperatur innerhalb einiger Tage, bezw. beim Erhitzen bis auf 94° . Bei dieser Temperatur enthielt der Rückstand noch 0,68 gr entspr. 12 Mol. NH_3 . Dies Hexammin wird über eine Reihe fester Lösungen hinweg zum Triammin abgebaut, das bei 170° fertig ist; der Ammoniakgehalt betrug hier noch 0,38 gr. Weiterer Abbau erfolgt wesentlich zwischen 210 und 225° ; bei letzterer Temperatur sind noch 0,22 gr (4 Mol.) NH_3 vorhanden und nunmehr schlägt die bisher weisse Farbe des Ammoniakates in braun um. Bei 235° , wo noch 1,4 gr, also etwas mehr als 2 Mol. NH_3 vorhanden sind (Monammin), ist die Farbe dunkelbraun.

Cadmiumsals. — 1,87 gr $2 \text{CdO}, 3 \text{V}_2\text{O}_5$ addierten schon innerhalb von drei Tagen 0,60 gr NH_3 (12 Mol.), dann nichts mehr. 0,20 gr (4 Mol.) entweichen in der Hauptsache zwischen 40 und 70° , dann entweicht nur wenig, schliesslich fast kein NH_3 bis oberhalb 200° , wo im ganzen noch 0,3 gr NH_3 (6 Mol.) vorhanden waren. Die erste Abbaustufe des Hexamins ist also offenbar bereits Triammin. Zwischen 210 und 220° entweichen weitere zwei Molekeln (Bildung von Diammin?) und nun schlägt die Farbe in braun um. Bei 235° ist der Abbau zum braunen Monammin vollendet, es sind hier 10 Mol NH_3 , d. h. 0,5 gr entwichen.

Mangansalz. — 2,10 gr entwässertes $2 \text{MnO}, 3 \text{V}_2\text{O}_5$ addierten innerhalb von fünf Tagen 0,45 gr, dann noch 0,07 gr NH_3 . Nach erfolgtem Abbau wurde die Addition wiederholt, um zu sehen, ob sie nunmehr schneller verläuft; ihr Tempo war nahezu das gleiche. Auch hier sind 12 Mol. aufgenommen worden, doch nicht ganz, das Hexammin ist offenbar bei Zimmertemperatur nicht mehr ganz beständig. Es zerfällt über eine Reihe fester Lösungen, indem bei 130° die Zusammensetzung des Triamins (6 Mol. NH_3 , 0,3 gr) erreicht ist. Das Hexammin ist graubraun, in reinem Zustande wohl weiss, das Triammin rotbraun. Die weitere Zersetzung, die schon bei 180° bemerkbar wird, vollzieht sich hauptsächlich zwischen 203 und 210° , wo im ganzen noch etwa 3 Mol. NH_3 zurückbleiben, während bei 240° die Zusammensetzung des Monamins (2 Mol. NH_3 , 0,1 gr NH_3) erreicht ist. Weitere Zersetzung erfolgt zwischen 332 und 360° , doch tritt hier jedenfalls auch schon die erwähnte Reduktion ein. Die früher häufig beobachtete Erscheinung des Zurückgehens der Dissociationstemperatur bei Unterbrechung des Versuches, die beim Auftreten fester Lösungen beobachtet

wird, zeigte sich hier besonders beim Abbau der Hexamminstufe; so entwickelte eine vorher bei 110° während längerer Zeit gewichtskonstante Probe bei Wiederaufnahme des Versuches schon von 70° an Ammoniak.

Bleisalz. — Die Untersuchung wurde nicht quantitativ ausgeführt; es wurde aber festgestellt, dass auch das Bleisalz ziemlich viel Ammoniak aufnimmt.

Erdalkali- und Ammoniums Salze, sowie Vanadinpentoxyd. — Calciumpyrovanadat, $2 \text{CaO}, \text{V}_2\text{O}_5$, addierte gasförmiges Ammoniak kaum, von flüssigem nur eine geringe Menge. 1,00 gr Substanz nahmen bei Digestion in flüssigem Ammoniak um 0,057 gr an Gewicht zu, das sind 5,8%, während 1 Mol. 6,0% entsprechen würde. In Anbetracht dessen, dass sich zwei Calciumatome in der Verbindung befinden, erscheint es fraglich, ob hier überhaupt ein definiertes Ammin vorliegt. — Ein saures Salz, $2 \text{CaO}, 5 \text{V}_2\text{O}_5$, zeigte während zweitägiger Behandlung im Ammoniakstrom keine wesentliche Gewichtszunahme. — Ähnlich verhalten sich die Bariumsalze. Von den mit diesen vorgenommenen Versuchen sei besonders derjenige mit $2 \text{BaO}, 3 \text{V}_2\text{O}_5$ erwähnt. 2,29 gr dieser Verbindung lagerten innerhalb von vier Tagen 0,04 gr Ammoniak an, dann nichts mehr. Diese geringe Menge, etwa einem Mol. entsprechend, dürfte wohl nur adsorbiert worden sein. Sie zeigt jedenfalls, dass durch das Ammoniak Überführung in ein neutrales Salz nicht stattfand. Hätte sich das Ammoniumsalz der Amidovanadinsäure gebildet, so hätte mehr Ammoniak aufgenommen werden müssen. In Übereinstimmung damit wurde gefunden, dass das einzige als wasserfrei bekannte saure Ammoniumvanadat, $(\text{NH}_4)_2\text{O}, 3 \text{V}_2\text{O}_5$, bei mehrstündigem Digerieren im Ammoniakstrom nur Spuren von Ammoniak aufnimmt. Auch Ammoniummetavanadat, NH_4VO_3 , addiert kein Ammoniak, selbst bei Digestion mit flüssigem Ammoniak. Dagegen ist eine Reaktion des Vanadinpentoxydes, V_2O_5 , mit Ammoniak unverkennbar. Dieselbe vollzieht sich mit gasförmigem Ammoniak recht langsam, mit flüssigem schneller. 2,55 gr V_2O_5 addierten bei mehrstündigem Digerieren in flüssigem Ammoniak und Erwärmen auf Zimmertemperatur 0,29 gr, das sind 11,4%. Das Produkt hat olivbraune Farbe, es ist vielleicht nicht völlig einheitlich. Es gibt an der Luft schnell einen Teil seines Ammoniaks ab und bleibt ziemlich gewichtskonstant, wenn es ungefähr 1 Mol. NH_3 auf 1 Mol. V_2O_5 enthält.

Auf Angabe von Analysenzahlen sei verzichtet, da die Reinheit der Substanz nicht ausser Zweifel steht. $\text{V}_2\text{O}_5, \text{NH}_3$ würde 8,60% NH_3 erfordern. Die Substanz enthielt nach kurzem Liegen an der Luft noch 7,0% NH_3 ; beim Erwärmen auf 50° gab sie dann nur noch wenig NH_3 ab, sie blieb bei Gehalt von 6,5% gewichtskonstant. Es ist anzunehmen, dass $\text{V}_2\text{O}_5, \text{NH}_3$ vorlag, das noch etwas V_2O_5 enthielt. Möglicherweise kommt dem $\text{V}_2\text{O}_5, \text{NH}_3$ die Konstitution eines Ammonium-

salzes einer Aminovanadinsäure, $\text{NH}_4(\text{NH}_2\text{V}_4\text{O}_{10})$, oder eine ähnliche Formel zu. Die Verhältnisse liegen hier wohl ähnlich wie bei den gleichfalls noch nicht aufgeklärten Reaktionsprodukten zwischen Molybdänoxid und Ammoniak.

Die thermische Zersetzung von Ammonium-metavanadat führt bei 185° zu einer geringen Braunfärbung des weissen Salzes; dauernde Ammoniakabgabe tritt hier jedoch noch nicht ein. Diese erfolgt bei einem Atmosphärendruck von 720 mm scharf bei 202° und verläuft hier bis zur Bildung der Verbindung $(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot 3 \text{V}_2\text{O}_5$, also desjenigen Ammoniumsalzes, das auch aus wässriger Lösung als einziges wasserfrei erhalten werden kann. Eine Weiterzersetzung desselben erfolgt erst zwischen 305 und 315° , doch ist der hierbei entstehende schwarze Körper bereits ein Produkt der Reduktion.

Kupferphosphat mit Ammoniak. — 1,336 gr $\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2$, das bei 300° entwässert und noch nicht ganz wasserfrei geworden war, addierten in

Tagen	1	2	3	5	6	7	8	9
gr NH_3	0,12	0,228	0,283	0,333	0,391	0,429	0,431	0,433

Nunmehr in flüssiges Ammoniak gebracht, hatten sie nach Vertreibung desselben nach 2-tägigem Aufbewahren insgesamt addiert

0,98 gr entspr. 15 Mol.

Die Farbe war gleich am ersten Tage dunkelblau geworden, zum Schluss war sie blauviolett.

Die gleiche Substanz, bei 500° entwässert, addierte schwieriger. 3,32 gr derselben hatte nach 8 Tagen im Ammoniakstrom 0,16 gr NH_3 aufgenommen und addierten in flüssigem Ammoniak dann innerhalb von 24 Stunden noch 0,26 gr. Im ganzen entsprach die Addition 2,5 Mol. NH_3 . Das Salz ist in flüssigem Ammoniak ganz unlöslich.

Bern, Anorganisches Laboratorium der Universität.

Untersuchungen über Derivate des β -Methylantrachinons.

VII. Mitteilung.

Über einige Nitroderivate des 1-Oxy-3-methylantrachinons und Umwandlungsprodukte derselben

von R. Eder und O. Manoukian.

(4. XII. 25.)

Nitrationsprodukte des 1-Oxy-3-methylantrachinons.

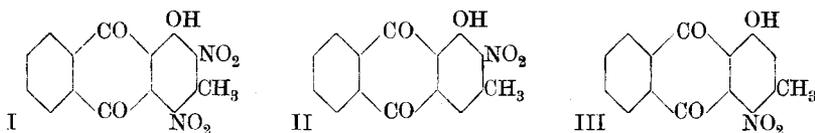
Im Anschluss an frühere Arbeiten von Eder, Widmer und Bütler¹⁾ über die Nitration des 2-Methylantrachinons haben wir das 1-Oxy-

¹⁾ Helv. 7, 341 (1924).

3-methylantrachinon nitriert und die erhaltenen Produkte untersucht.

Bei der Nitration des 1,3-Dimethyl-anthrachinons erhielt *R. Scholl*¹⁾ 1,3-Dimethyl-4-nitro- und 1,3-Dimethyl-2,4-dinitro-anthrachinon. Da 1,3-Dimethyl- und 1-Oxy-3-methylantrachinon sich in bezug auf den Eintritt neuer Gruppen in den Kern analog verhalten dürften, war zu erwarten, dass die Nitrationsprodukte des letztern die Nitrogruppen ebenfalls ausschliesslich im bereits substituierten Kern enthalten würden.

Wir haben die Nitration mit Nitrat und Schwefelsäure ausgeführt und erhielten drei verschiedene Körper. Nach Analysenresultaten und Umwandlungsprodukten sind dieselben:



1-Oxy-3-methyl-2,4-dinitro-anthrachinon (I), Smp. 275—276° (Zers.),
 1-Oxy-3-methyl-2-mononitro-anthrachinon (II), Smp. 272—273° (Zers.),
 1-Oxy-3-methyl-4-mononitro-anthrachinon (III), Smp. 241—242°.

Man erhält also in der Tat nur homonukleare Nitroderivate.

Nach unserer Arbeitsweise erhielten wir den Dinitrokörper stets als Hauptprodukt, die beiden Mononitrokörper konnten in untergeordneter Menge isoliert werden. Wird die Hydroxylgruppe vor der Nitration acetyliert, so entsteht unter Verseifung der Acetylgruppe in der Hauptsache wiederum der Dinitrokörper. Die Trennung der drei Produkte gelingt am besten durch fraktionierte Krystallisation aus Eisessig und Aceton.

Umwandlungsprodukte der Nitroderivate.

Durch zweckmässige Reduktion mit Natriumsulfid gehen alle drei Körper sehr leicht in die entsprechenden Amine über.

Die Oxydation des Dinitrokörpers mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung liefert Phthalsäure. Durch dieses Ergebnis war auch bewiesen, dass alle vier Substituenten sich im gleichen Kern befanden.

Der Ersatz der Nitrogruppen durch Oxygruppen führte beim selben Dinitrokörper zum Methylpurpurin.

Die Stellung der Nitrogruppen in den beiden Mononitrokörpern wurde wie folgt ermittelt: das 1-Oxy-3-methyl-4-amino-anthrachinon vom Smp. 258° (korrigiert) ist von *Ullmann* und *Schmidt*²⁾ über das 1-Oxy-3-methyl-4-chlor-anthrachinon, dessen Konstitution bekannt war, hergestellt und beschrieben worden. Da die beiden Mono-

¹⁾ B. 43, 353 (1910).

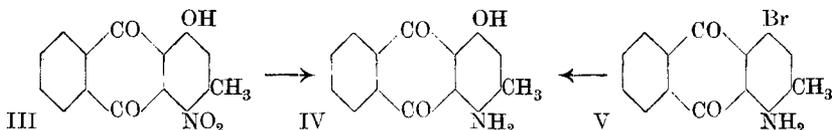
²⁾ *Ullmann* und *Schmidt*, B. 52, 2112 (1919).

nitrokörper ebenfalls homonuklear aufgebaut sein mussten, so genügte es, die aus ihnen durch Reduktion erhaltenen Amine einzeln mit dem Amin von *Ullmann* und *Schmidt* zu vergleichen.

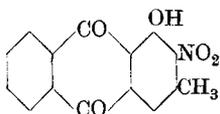
Um den Mischschmelzpunkt zu bestimmen, haben wir das Amin von *Ullmann* auch noch auf einem anderen Wege hergestellt und zwar ausgehend vom Amino-brom-methylantrachinon, welches im D.R.P. 131402 beschrieben ist¹⁾. In diesem Körper ist die Aminogruppe sicher in α -Stellung, ortho zum Methyl. Über die Stellung des Broms ist im Patent weiter nichts ausgesagt. Da aber der Körper durch Bromierung des 1-Amino-2-methylantrachinons sehr leicht erhalten wird, war aus Gründen der Analogie für das Brom die o- resp. p-Stellung zur Aminogruppe mit grosser Wahrscheinlichkeit anzunehmen.

Durch Behandeln mit Schwefelsäure und Borsäure nach dem D. R. P. 203083 haben wir dieses Amino-brom-methylantrachinon in das entsprechende Amino-oxy-methylantrachinon übergeführt, welches bei 251° schmolz.

Das aus dem Mononitrokörper vom Smp. 241—242° erhaltene Amin schmilzt bei 253—254°; die Mischprobe aus beiden bei 252—253°. Somit sind die beiden Körper identisch. Daraus folgen für den Mononitrokörper vom Smp. 241—242° resp. für das Amino-brom-methylantrachinon eindeutig die Formeln III und V:



Da der andere Mononitrokörper vom Smp. 272—273° durch weitere Nitrierung in den Dinitrokörper übergeht und durch Reduktion ein Amin liefert, welches tiefer schmilzt (238°) als das Amin von *Ullmann*, so kommt ihm die folgende Formel II zu:



Experimenteller Teil.

1-Oxy-3-methylantrachinon.

Wir haben diesen Körper, dessen Konstitution nach den Arbeiten von *Ullmann* und *Schmidt*²⁾ und von *Bentley, Gardner* und *Weizmann*³⁾

¹⁾ Herr *A. Locher* hatte die Freundlichkeit, uns einige Gramm dieses Körpers, den er unabhängig vom zitierten Patent aber nach dem gleichen Verfahren dargestellt hatte, zu überlassen. Sein Körper schmolz bei 245—246°. (Im Patent ist, wahrscheinlich irrtümlicherweise, der Smp. zu 215—216° angegeben.) (Vgl. *A. Locher*, Diss. E. T. H. Zürich, 1925). ²⁾ B. 52, 2098 (1919). ³⁾ Soc. 91, 1626 (1907).

eindeutig bestimmt war, nach den Angaben der Letzteren durch Kondensation von Phthalsäure-anhydrid und m-Kresol mit Borsäure und Wasserabspaltung aus der so erhaltenen 2'-Oxy-4'-methyl-2-benzoylbenzoesäure dargestellt. Die Ausbeuten an letzterer waren nichts weniger als befriedigend (25% der Theorie). Es stimmt dies mit dem Befund von *Ullmann* und *Schmidt*, die bei der Nachprüfung der Arbeiten von *Weizmann* und seinen Schülern ebenfalls schlechte Ausbeuten (20%) erhielten.

Der Ringschluss zum Anthrachinon wurde wie folgt herbeigeführt:

Ein Teil der erwähnten Oxy-methyl-benzoylbenzoesäure und ein Teil geschmolzene, fein pulverisierte Borsäure wurden auf dem Wasserbade in zwei Teilen Schwefelsäure-monohydrat gelöst, unter Umrühren zehn Teile Oleum von 20% zugegeben und unter zeitweiligem Umrühren weiter vier Stunden auf dem Wasserbade erwärmt. Die intensiv rote Lösung wurde nach dem Abkühlen auf Eis gegossen. Das 1-Oxy-3-methylantrachinon fällt in gelben Flocken aus. Es wird abfiltriert und zwecks Entfernung unveränderter Benzoylbenzoesäure mit Soda ausgekocht. Erstere kann durch Ansäuern der alkalischen Lösung wieder ausgefällt und nochmals kondensiert werden. Man erhält auf diese Weise Ausbeuten von 60—70% und fast keine Sulfosäuren, während beim Arbeiten nach den Angaben von *Bentley*, *Gardner* und *Weizmann* das Ausgangsmaterial zum grössten Teil unverändert bleibt. Arbeitet man statt auf dem Wasserbade in einem Ölbad bei 100—105°, so kann die Kondensationsdauer auf die Hälfte herabgesetzt werden, die Bildung von Sulfosäuren wird aber dabei begünstigt.

Nitration des 1-Oxy-3-methylantrachinons.

1 Teil Oxy-methylantrachinon wird in 4 Teilen konz. Schwefelsäure gelöst und mit 1 Teil fein pulverisiertem Kaliumnitrat (etwa der für zwei Nitrogruppen berechneten Menge) versetzt.

Es entsteht sofort ein gelber Niederschlag. Der Kolben wird fünf Stunden auf dem Wasserbade erwärmt und über Nacht stehen gelassen. Zur Abscheidung der Nitrokörper giesst man in viel Wasser, filtriert den gelben Niederschlag, wäscht mit heissem Wasser gut nach und trocknet. Arbeitet man genau wie angegeben, so entsteht fast quantitativ der Dinitrokörper. Verwendet man hingegen weniger als einen Teil Nitrat und arbeitet bei gewöhnlicher Temperatur, so erhält man neben viel Dinitroprodukt grössere Mengen der Mononitroderivate.

Der getrocknete Niederschlag wird in der 80—100-fachen Menge siedendem Eisessig gelöst. Beim Erkalten scheidet sich der grösste Teil des Dinitrokörpers in harten gelben Nadeln aus. Beim Einengen der Lösung erhält man noch weitere Mengen Dinitroprodukt. Die Mutterlauge wird nach dem Behandeln mit Tierkohle weiter eingedampft. Sie enthält neben geringen Mengen von Dinitrokörper die beiden

Mononitroderivate. Die Trennung der beiden letzteren von einander ist ziemlich mühsam und wird am besten durch abwechselnde Behandlung mit Aceton und Eisessig erreicht.

1-Oxy-3-methyl-2,4-dinitro-anthrachinon (I).

Der Körper krystallisiert aus Eisessig in wohlausgebildeten perlmutterglänzenden Nadeln vom Smp. 275—276° (Zersetzung).

4,315 mgr Subst. gaben 0,3381 cm³ N₂ (23°, 724 mm).

C₁₅H₈O₇N₂ Ber. N 8,54% Gef. N 8,61%

Der Körper löst sich in kalter Schwefelsäure sehr schwer, besser in der Hitze mit gelber Farbe und scheidet sich beim Erkalten krystallinisch wieder aus. Durch 20-stündiges Kochen mit Salpetersäure vom spez. Gew. 1,8 am Rückflusskühler wird er kaum verändert. Das Natriumsalz bildet mikroskopisch kleine, fleischrote Nadeln, welche kugelig angeordnet sind.

1-Oxy-3-methyl-2,4-diamino-anthrachinon.

5 gr Nitrokörper wurden mit 15 gr Natriumsulfid in 5-proz. Lösung eine Stunde am Rückfluss gekocht. Die tief violette Lösung wurde mit Salzsäure angesäuert und das ausgeschiedene Amin unter Zusatz von Blutkohle aus Eisessig einige Male umkrystallisiert. Man erhält so tief violette Nadeln vom Smp. 259—260°. Lösungsfarbe in Schwefelsäure orangefarben.

Oxydation des Dinitrokörpers.

Um zu beweisen, dass der Dinitrokörper homonuklear gebaut war, war es nötig, den Anthrachinonring durch Oxydation zu spalten und im Reaktionsgemisch Phthalsäure nachzuweisen. Diese Aufspaltung geschieht im allgemeinen durch Salpetersäure¹⁾. In unserem Falle versagte aber die Methode. Die Oxydation gelang uns hingegen mit alkalischem Permanganat, analog der Sprengung des Benzolringes bei den Phenolen.

2 gr Dinitrokörper wurden mit 50 cm³ 12-proz. Natronlauge und 100 cm³ Kaliumpermanganat (2,5-proz.) fünf Stunden lang am Rückflusskühler gekocht. Die Lösung wurde vom abgeschiedenen Braunstein abfiltriert und das Filtrat mit Salzsäure angesäuert. Es scheiden sich gelbliche Flocken aus, welche abfiltriert werden. Das Filtrat wird nun mehrmals mit Äther ausgezogen. Beim Eindampfen der ätherischen Lösung werden gelblich-weiße Krystalle erhalten, welche aus Benzol umkrystallisiert und der Sublimation unterworfen werden. Man erhält so lange weiße Nadeln, welche als Phthalsäure-anhydrid identifiziert wurden.

¹⁾ O. Fischer und Rebsamen, B. 17, 462 (1884).

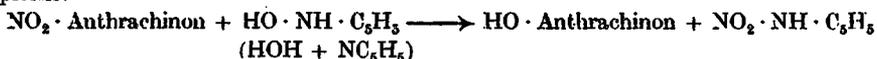
Versuche zur Überführung des Dinitrokörpers in stickstofffreie Oxyderivate.

Ausser der Methode über die Diazokörper sind in Patenten eine ganze Reihe von Verfahren beschrieben, um Nitro-anthrachinone in Oxy-anthrachinone umzuwandeln: sie beruhen alle auf der leichten Beweglichkeit der Nitrogruppen.

So kann z. B. die Nitrogruppe nach den D.R.P. 75054, 77818, 145188, 158581, 158278, 167699, 73860 sowie nach *Kaufler*¹⁾ durch Kochen mit alkoholischem Ätznatron resp. Kaliummethylat durch die Methoxygruppe ersetzt werden. Durch Verseifung der Letzteren erhält man die Oxyprodukte.

Ein zweites Verfahren besteht in der Behandlung der Nitrokörper mit den Oxyden der Erdalkalien unter Druck (D.R.P. 158891).

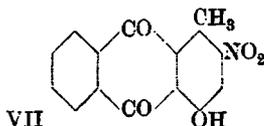
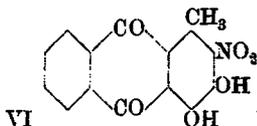
Dasselbe soll erreicht werden nach dem D. R. P. 145238 durch Pyridin unter Druck oder am Rückfluss. Was die Beschaffenheit des zu verwendenden Pyridins anbelangt, so ist im Patent von „rohem Pyridin“ die Rede. *Georgievics*²⁾ spricht von wasserhaltigem Pyridin. Es dürfte sich die Reaktion demnach folgendermassen abspielen:



Neuerdings hat *Schwenk*³⁾ gefunden, dass α -ständige Nitrogruppen durch Erhitzen mit saurem Kaliumacetat auf 170 bis 180° ebenfalls in Oxygruppen umgewandelt werden.

Wir haben diese Methoden beim 1-Oxy-3-methyl-2,4-dinitro-anthrachinon ausprobiert, aber durchwegs mit sehr schlechtem Erfolg. Es entstanden stets schwer trennbare Gemische von Körpern, die zum Teil noch viel Stickstoff enthielten.

Merkwürdigerweise wirkte Kalium-methylat in methylalkoholischer Lösung, wie es von *Kaufler* zur Überführung des 2-Nitro-anthrachinons in 2-Methoxy-anthrachinon benützt wurde, so gut wie gar nicht auf unseren Dinitrokörper. *O. Fischer* und *Rebsamen*⁴⁾ haben dasselbe konstatiert bei ihrem Nitro-methylalizarin von der Formel VI:



Wir führten den analogen Versuch mit dem zweiten Nitro-oxy-methylanthrachinon von *Fischer* und *Rebsamen* (VII) aus. Der Erfolg war ebenfalls durchaus negativ. Auch das 1-Oxy-2-nitro-3-methyl-anthrachinon (siehe später) wird durch Natriummethylat gar nicht angegriffen.

¹⁾ B. 37, 59 (1904).

²⁾ Lehrbuch der Farbenchemie, Aufl. 1911, S. 57

³⁾ J. pr. [2] 104, 106 (1922).

⁴⁾ J. pr. [2] 83, 201 (1911).

Das einzige Verfahren, nach welchem wir eine kleine Menge von Methylpurpurin aus dem Dinitrokörper erhielten, war das Verfahren der D. R. P. 75054 und 77818.

4 gr 1-Oxy-2,4-dinitro-3-methylanthrachinon, und 10 gr Ätznatron, gelöst in 60 cm³ abs. Methylalkohol, wurden 15 Stunden lang am Rückflusskühler zum Sieden erhitzt. Die Reaktionsflüssigkeit war intensiv violett gefärbt. Der grösste Teil des Alkohols wurde mit Wasserdämpfen weggetrieben und die Reaktionsflüssigkeit mit Salzsäure angesäuert. Es entstand ein brauner Niederschlag, aus welchem wir das erwartete Oxy-dimethoxy-methylanthrachinon zu isolieren versuchten. Es zeigte sich aber, dass das Rohprodukt zur Hauptsache aus Aminokörper bestand.

Dieser Befund stimmt nun mit einer Angabe im D.R.P. 167699, wonach der Methylalkohol auf Nitro-anthrachinone unter Bildung von Amino-anthrachinonen reduzierend wirken kann, sowie mit einer Bemerkung im D.R.R. 158278, in der darauf verwiesen wird, dass Aminonitro- und Oxynitro-anthrachinone sich zur Umwandlung in Methoxykörper nach dieser Methode nicht gut eignen.

Im D.R.P. 119755 wird angegeben, dass Amino-anthrachinone durch Behandlung mit Salzsäure unter Druck sich in Oxyderivate umwandeln lassen. Auf Grund dieser Annahme haben wir es vorgezogen, das Zwischenprodukt direkt der Einwirkung der Salzsäure zu unterwerfen, um so sowohl die Methoxygruppen zu verseifen als auch ev. die Aminogruppen umzuwandeln und so die schlechte Ausbeute an Methoxykörper wettzumachen.

Der mit Salzsäure erhaltene Niederschlag wurde getrocknet, fein pulverisiert und nach den Angaben von O. Fischer und Gross¹⁾ mit 20 cm³ konz. Salzsäure und 30 cm³ Eisessig während sechs Stunden im Bombenrohr auf 190° erhitzt. Beim Erkalten hatten sich dunkle Nadeln abgeschieden. Der Bombenrohrinhalt wurde mit Wasser stark verdünnt und der erhaltene Niederschlag nach dem Trocknen mehrmals mit Benzol ausgekocht.

Die Benzolauszüge wurden mit kalter 5-proz. Sodalösung ausgeschüttelt, bis nichts mehr davon aufgenommen wurde. Hierbei entstanden ausserordentlich lästige Emulsionen, die am besten an der elektrischen Zentrifuge getrennt werden konnten. Die klaren, violett gefärbten Sodalösungen wurden vereinigt und mit Eisessig daraus das Methylpurpurin gefällt. So wurden 0,5 gr Rohprodukt erhalten (15,2% der Theorie).

Zur weiteren Reinigung wurde das Rohprodukt in einem mit innerer Kühlung versehenen Apparat im Vakuum sublimiert und das Sublimat aus Benzol umkrystallisiert.

¹⁾ J. pr. [2] 84, 371 (1911).

Das Methylpurpurin (1,2,4-Trioxy-3-methylantrachinon) schmilzt bei 231—232°.

6,975 mgr Subst. gaben 17,020 mgr CO₂ und 2,175 mgr H₂O
 7,290 mgr Subst. gaben 17,815 mgr CO₂ und 2,335 mgr H₂O
 C₁₅H₁₀O₅ Ber. C 66,56 H 3,73%
 Gef. „ 66,57; 66,65 „ 3,49; 3,58%.

Es löst sich in Soda rosarot mit einen Stich ins Violette; in Schwefelsäure karminrot und in den üblichen organischen Lösungsmitteln gelb. Das Bariumsalz bildet violette, sehr schwer lösliche Nadeln.

1-Oxy-3-methyl-2-nitro-anthrachinon (II), Smp. 272—273° (Zers.).

Dieser Körper bildet die Hauptfraktion des Gemisches der beiden Mononitrokörper. Er kann durch sehr mühsame fraktionierte Krystallisation, abwechselnd aus Aceton und aus Eisessig, vom Dinitro- resp. vom anderen Mononitrokörper getrennt werden.

Krystallisiert aus Aceton in hellgelben, glänzenden Blättchen.

5,165 mgr Subst. gaben 0,2058 cm³ N₂ (23°, 730 mm)
 C₁₅H₉O₅N Ber. N 4,95% Gef. N 4,41%.

Durch Natriummethylat wird er auch nach längerem Kochen am Rückflusskühler kaum verändert.

Durch Behandeln mit Nitrat und Schwefelsäure geht er in den Dinitrokörper über.

1-Oxy-3-methyl-2-amino-anthrachinon, Smp. 238°,

wird erhalten aus vorstehend beschriebenem Nitrokörper, wenn man mit Natriumsulfid reduziert. Krystallisiert aus Eisessig in violetten Nadeln. In Schwefelsäure mit orange-gelber Farbe löslich.

0,2675 gr Subst. gaben 13,60 cm³ N₂ (16°, 715 mm)
 C₁₅H₁₁O₃N Ber. N 5,53% Gef. N 5,64%

1-Oxy-3-methyl-4-nitro-anthrachinon (III), Smp. 241—242°,

bildet hellgelbe, glänzende feine Nadeln. Der Körper ist in Aceton leichter löslich als der andere Mononitrokörper. Durch Überführung in das bekannte Amin konnte der Körper identifiziert werden.

1-Oxy-3-methyl-4-amino-anthrachinon, Smp. 253—254°.

a) Aus dem vorerwähnten Nitrokörper durch Reduktion mit Natriumsulfid. Aus Eisessig umkrystallisiert schmilzt es bei 253—254°. Bildet rotviolette Nadeln, die sich in konz. Schwefelsäure mit orange-roter Farbe lösen.

b) Aus 1-Amino-4-brom-2-methylantrachinon nach dem D.R.P. 203083, durch Ersatz des Halogens durch die Oxygruppe.

5 gr Amino-brom-methylantrachinon wurden mit 10 gr Borsäure und 50 gr Schwefelsäure-monohydrat sechs Stunden auf 90 bis 100°

und weitere sechs Stunden auf 110—115° erhitzt. Nach dieser Zeit hörte die Bromwasserstoffentwicklung fast vollständig auf. Durch Eingiessen der Reaktionsmasse in Wasser wurde das Amin sogleich ziemlich rein erhalten. Die Ausbeute war nahezu quantitativ. Es gelingt sehr schwer durch Umkrystallisation die letzten Spuren von hartnäckig anhaftendem, unverändertem Ausgangsmaterial vollständig zu entfernen. Daher schmilzt das auf diese Weise erhaltene Amin ein wenig tiefer als das obige (251°). Im übrigen sind die beiden Körper identisch.

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

Recherches sur la décahydronaphthaline et ses dérivés de substitution

par E. Gysin.

(7. XII. 25.)

INTRODUCTION ET BIBLIOGRAPHIE.

Ce travail se divise en deux parties:

I. Attaque de la décaline.

II. Etude des produits de substitution.

I. La décaline est un liquide fourni à très bon compte par l'industrie, très stable et qui n'est attaqué efficacement que par halogénéation. Parmi les halogènes, nous avons choisi le chlore. Celui-ci est devenu un produit résiduel de nombreuses industries et son utilisation est très recherchée. Il a l'avantage de se trouver dans le commerce à l'état liquide enfermé sous pression dans des cylindres d'acier. Par pesées successives ou à l'aide d'anémomètres, il est aisé de connaître la quantité de gaz employé. D'autre part, nous avons ainsi la possibilité de reprendre les expériences de M. Borsche¹⁾. Celui-ci réalisait la chloruration en faisant barboter un courant de chlore dans de la décaline. Comme nous l'avons constaté également, cette méthode exige un traitement de longue durée (24^h) et fournit beaucoup de résines.

En vue d'améliorer les rendements de cette chloruration, nous nous sommes trouvés aux prises avec le problème suivant: mettre en contact un gaz et un liquide d'une façon aussi intime que possible. Cette condition a été remplie en:

- 1° Divisant le liquide à mettre en contact avec le gaz;
- 2° Diminuant la durée de contact;
- 3° Evitant la formation des résines;
- 4° Facilitant le refroidissement;
- 5° Facilitant l'action catalytique de la lumière.

¹⁾ Borsche, A. 434, 219 (1923).

On conçoit que ces cinq conditions sont très difficiles à remplir lorsqu'on fait simplement passer un courant de chlore dans de la décaline. Aussi avons-nous construit un appareil spécial. Celui-ci est basé sur la pulvérisation de la décaline dans une atmosphère de chlore¹⁾.

II. La seconde partie de notre travail a porté sur l'obtention des produits de substitution de la chlorodécaline. Ces derniers doivent tous être considérés comme des mélanges de stéréo-isomères cis, trans, ainsi que l'est la décaline elle-même²⁾. Dans certains cas, le nombre des stéréo-isomères possible est même supérieur à deux. Intentionnellement, nous n'en avons pas tenu compte. Avant tout il s'agissait pour nous de trouver une utilisation pratique de la chlorodécaline obtenue.

Plan de nos recherches:

1^o Préparer l'acide décaline-carbonique par la réaction de *Grignard* (résultat déjà obtenu par *Borsche*).

2^o Préparer l'acide décaline-carbonique par cyanuration et saponification du nitrile formé.

3^o Préparer l'acide sulfonique de la décaline à l'aide de la réaction de *Grignard*, puis traitement à l'anhydride sulfureux.

4^o Préparer l'acide décaline-dicarbonique à partir de la dichlorodécaline par la réaction de *Grignard*.

5^o Préparer l'amine de la décaline par la réaction d'*Hofmann* appliquée à l'amide de l'acide décaline-carbonique.

6^o Condenser la chlorodécaline avec divers hydrocarbures aromatiques à l'aide de la réaction de *Friedel-Crafts*.

PARTIE EXPÉRIMENTALE.

I. Chloruration de la décaline.

Nos premiers essais ont été effectués selon les indications de M. *Borsche*. Nous avons aussi obtenu de médiocres rendements en monochlorodécaline à côté d'une grande quantité d'huiles lourdes, dont on ne peut retirer aucun produit défini. Les résultats sont consignés ci-dessous dans le tableau récapitulatif N^o I.

Essais avec l'appareil construit. Nous avons réalisé la vaporisation en injectant d'abord de l'air comprimé; le chlore arrivait par un tube latéral. Le gaz, ainsi dilué dans beaucoup d'air, n'avait pas une action suffisante. Toutefois, cette méthode fournissait de la monochlorodécaline seule et très peu de résines. Le but était atteint, mais l'opération durait 4--5 heures. (Tableau récapitulatif N^o II.)

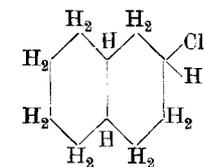
Ce point acquis, nous avons cherché à chlorer la décaline à son maximum et monté notre appareil de manière à provoquer la vaporisation directement par le chlore sous pression. C'est par ce moyen que nous avons obtenu les rendements optima et c'est pour travailler

¹⁾ On trouvera la description détaillée de l'appareil ds. *E. Gysin*, Thèse Genève 1925.

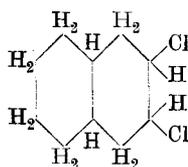
²⁾ *Hückel*, A. 441, I (1925).

dans ces conditions que l'appareil a été construit. Le produit chloré obtenu est lavé à l'eau, puis au carbonate de sodium; il est décanté et séché sur du chlorure de calcium. Les rendements atteints, après trois distillations fractionnées dans un vide de 18 mm., sont consignés dans les tableaux récapitulatifs, II, III, et IV.

Consommation de chlore. Une provision de 5 kilos de chlore contenue dans un tube, permet de traiter 1kg, 1/2 de décaline en 5 heures environ.



Monochlorodécane



Dichlorodécane

Tableaux comparatifs.

- I. Chloruration selon les données de M. *Borsche*.
- II. Vaporisation par injection d'air comprimé, introduction du chlore.
- III. Vaporisation par injection directe du chlore.
- IV. Vaporisation par injection directe du chlore, décaline diluée dans 30% de tétrachlorure de carbone.

I.

Température	Produits obtenus	Poids	Décaline employée	Heures	Catalyseur	Procédé
110°	Décaline	63 gr	270 gr.	18 ^h	1% iode	Barbotage
110°—125°	Monochlorodécal.	75				
125°—148°	Mélange	25				
148°—152°	Dichlorodécane	12				
152°	Huiles lourdes	130				
18 mm.	Total:	305 gr.			lumière du jour	

II.

Température	Produits obtenus	Poids	Décaline employée	Heures	Catalyseur	Nombre de passages dans l'appareil
110°	Décaline	245 gr.	270 gr.	6 ^h	1% iode	60
110°—125°	Monochlorodécal.	31				
125°	Huiles lourdes	6				
18 mm.	Total:	282 gr.			lumière électrique 200 boug.	

III.

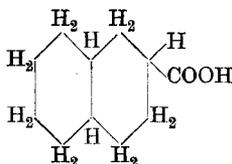
Température	Produits obtenus	Poids	Décaline employée	Heures	Catalyseur	Nombre de passages dans l'appareil
110° 110°—125° 125°—148° 148°—152° 152° 18 mm.	Décaline Monochlorodécal. Mélange Dichlorodécaldine Prod. supérieurs	20 gr. 120 25 60 120	270 gr.	1	1% iode lumière électrique 200 boug.	12
Total:		345 gr.				

IV.

Température	Produits obtenus	Poids	Décaline employée	Heures	Catalyseur	Nombre de passages dans l'appareil
110° 110°—125° 125°—148° 148°—152° 152° 18 mm	Décaline Monochlorodécal. Mélange Dichlorodécaldine Prod. supérieurs	75 gr 90 35 30 90	270 gr.	1	1% iode lumière électrique	12
Total:		320 gr				

II. Produits de substitution de la monochlorodécaldine.

1. Préparation de l'acide décaline-monocarbonique.



Cet acide a déjà été préparé par *M. Borsche*. Nous n'avons pas pu améliorer les rendements qui sont médiocres.

2. Préparation de l'acide décaline-carbonique par cyanuration.

Nous avons essayé la cyanuration en nous servant de cyanure de potassium en solution alcoolique. Le mélange de cette solution avec la monochlorodécaldine a été chauffé 20 heures au réfrigérant à reflux. Après filtration, nous avons analysé le précipité formé. Beaucoup de cyanure de potassium est resté inaltéré. Le liquide distillé a fourni un mélange d'octaline et de monochlorodécaldine.

Un second essai nous a donné de meilleurs rendements en octaline; nous avons employé une solution de cyanure d'argent dans l'alcool amylique. Là encore, la cyanuration du noyau décalyle a échoué.

Il est donc impossible pour le moment d'éviter la réaction de *Grignard* pour préparer cet acide. Peut-être arrivera-t-on un jour à hydrogéner directement l'acide naphthoïque.

3. Préparation de l'acide sulfonique de la décaline.

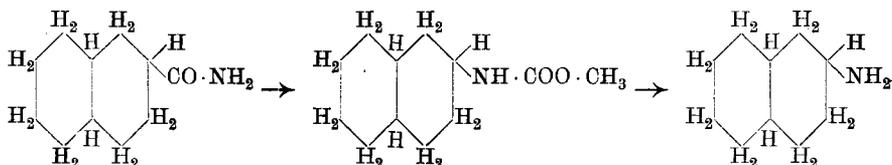
Cette opération n'a donné aucun produit précis. Pour les manipulations, on peut se rapporter à la thèse précédemment citée.

4. Préparation de l'acide décaline-dicarbonique.

Nous avons opéré en soumettant la dichlorodécaline à la réaction de *Grignard*. A l'analyse, nous avons pu constater que nous n'étions pas en présence d'un individu chimique bien déterminé.

5. Préparation de l'amine par la réaction d'*Hofmann*.

Il est indispensable de préparer d'abord l'amide de l'acide décaline-carbonique. Celle-ci est obtenue facilement en procédant selon les données de *M. Borsche*. Notre amide présente un point de fusion de 165°,5. Comme nous l'avons déjà indiqué, nous ne nous sommes pas occupés de séparer les deux stéréo-isomères comme l'a fait *M. Borsche*. L'amide obtenue est directement traitée pour sa transformation en amine par la méthode préconisée par *E. Jeffreys*¹⁾. Ce procédé passe par l'intermédiaire d'une uréthane selon les formules :



Cette méthode réalisée pour le groupé du cyclohexane n'a donné aucun résultat positif pour le groupe de la décaline.

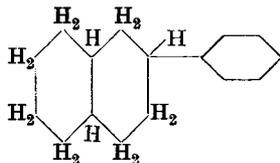
6. Condensations de la monochlorodécaline avec divers hydrocarbures aromatiques, grâce à la réaction de *Friedel-Crafts*.

a) Monochlorodécaline et benzène.

30 gr. de chlorodécaline.

60 gr. de benzène rectifié.

15 gr. de trichlorure d'aluminium (*Kahlbaum*).



Le tout est mélangé dans un ballon tubulé en ajoutant le trichlorure d'aluminium en dernier lieu. La réaction est maintenue au bain-marie pendant 1 heure $\frac{1}{2}$. Après ce laps de temps, le dégagement d'acide chlorhydrique a presque cessé. On laisse alors refroidir et verse dans un mélange de glace et d'acide chlorhydrique. L'huile qui s'est séparée est lavée avec de l'eau, puis, avec une solution de carbonate de sodium. Finalement on sèche sur du sulfate de sodium anhydre et soumet au fractionnement, dans un vide de 18 mm. Une fraction importante passe entre 170° et 180°. C'est un liquide

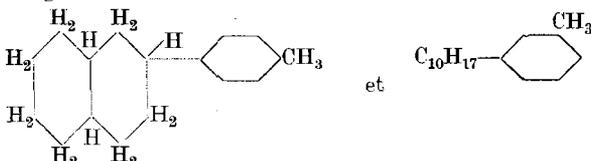
¹⁾ *E. Jeffreys: Houben-Weyl, IV, 347.*

vert à fluorescence bleue. Après 24 heures de repos la coloration change et passe au jaune foncé avec une légère fluorescence violette.

0,1780 gr. subst. ont donné 0,4454 gr. CO₂ et 0,1239 gr H₂O
 Calculé pour C₁₆H₂₂ C 89,72 H 10,28%
 Trouvé: „ 89,68 „ 10,26%

b) Monochlorodécaline et toluène.

30 gr. de chlorodécaline.
 60 gr. de toluène.
 15 gr. de trichlorure d'aluminium.



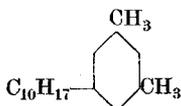
L'opération est conduite comme la précédente. La fraction importante, lors de la distillation sous 18 mm., passe de 180°—190°. C'est un liquide jaune à fluorescence violette bien marquée. La coloration et la fluorescence se maintiennent sans changement pendant plusieurs mois.

0,1930 gr. subst. ont donné 0,3134 gr. CO₂ et 0,091 gr. H₂O
 Calculé pour C₁₇H₂₄ C 89,47 H 10,53%
 Trouvé „ 89,40 „ 10,51%

Remarque: Des travaux ultérieurs tendront à établir si nous sommes en présence du dérivé méta, du dérivé para ou de leur mélange.

c) Monochlorodécaline et *m*-xylène.

57,3 gr de chlorodécaline.
 100 gr de *m*-xylène.
 30 gr de trichlorure d'aluminium.



L'opération est conduite comme la précédente. La fraction importante, lors de la distillation sous 18 mm., passe de 182°—192°. C'est une huile visqueuse, très claire, et douée d'une fluorescence violette persistante. Avec le temps, cette huile jaunit.

0,1693 gr. subst. ont donné 0,2261 gr. CO₂ et 0,0940 gr. H₂O
 0,1130 gr. subst., 1,2 gr de bromure d'éthylène, abaissement du point de congélation 1,5°.
 Calculé pour C₁₈H₂₆ C 89,25 H 10,75% P.M. 242
 Trouvé: „ 89,21 „ 10,69% „ 241,2

d) Monochlorodécaline et *p*-cymène¹⁾.

57,3 gr. chlorodécaline.
 100 gr. *p*-cymène, P. E. 173°.
 30 gr. trichlorure d'aluminium.



¹⁾ Ce produit nous a été obligeamment fourni par la *Fabrique de Cellulose à Attisholz (Soleure)*, à laquelle nous exprimons ici nos remerciements les plus vifs.

Une particularité de cette réaction mérite d'être relevée. Nous avons constaté que le liquide soumis à la distillation fractionnée, présentait une fluorescence bleu-foncé si intense qu'il paraissait absolument opaque. On distille. La fraction, qui passe de 192°—212° sous 18 mm., est un liquide jaune clair, à fluorescence violette très prononcée. De prochains travaux permettront d'établir si ce produit est représenté par l'une ou l'autre des formules ci-dessus.

0,2046 subst. ont donné 0,2312 gr. de CO₂ et 0,1101 gr. H₂O

Calculé pour C ₂₀ H ₃₀	C 88,88	H 11,12%
Trouvé	„ 88,83	„ 11,08%

e) *Monochlorodécaline et anisol.*

57,3 gr. de chlorodécaline.
100 gr. d'anisol.
30 gr. de trichlorure d'aluminium.



Le système chauffé continuellement au bain-marie, donne un produit rouge vif qui devient verdâtre après traitement par la glace et l'acide chlorhydrique. A la distillation sous 18 mm., le produit passe de 185°—195°. C'est une huile jaune, à légère fluorescence bleue. Il sera défini ultérieurement si ce produit correspond au dérivé méta ou para. Tout permet de supposer que nous avons obtenu le dérivé para.

0,1873 gr. subst. ont donné 0,2854 gr. CO₂ et 0,0876 gr. H₂O

Calculé pour C ₁₇ H ₂₄ O	C 83,60	H 9,83%
Trouvé	„ 83,56	„ 9,80%

f) *Monochlorodécaline et éther diméthylque de la résorcine.*

57,3 gr. chlorodécaline.
100 gr. éther diméthylque de la résorcine.
30 gr. trichlorure d'aluminium.

Ici encore, la réaction se poursuit comme précédemment. La distillation sous 18 mm. fournit une fraction importante, pesant de 225°—235°. C'est une huile très foncée, jaune-orange, à fluorescence verte.

0,2308 gr. subst. ont donné 0,4117 CO₂ et 0,109 gr. H₂O

Calculé pour C ₁₈ H ₂₆ O ₂	C 78,83	H 9,48%
Trouvé	„ 78,80	„ 9,46%



g) *Monochlorodécaline et éther diméthylque de l'hydroquinone.*

53,3 gr. de chlorodécaline.
100 gr. éther diméthylque de l'hydroquinone.
200 gr. sulfure de carbone.
30 gr. trichlorure d'aluminium.

Pendant la réaction on remarque une forte fluorescence mauve sur les parois du ballon. Avant de soumettre à la distillation, on chasse le sulfure de carbone au bain-marie. La fraction importante passe à la distillation sous 18 mm. entre 208°—225°. C'est un liquide jaune clair, à fluorescence bleu-vert très intense.

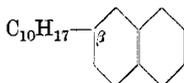
0,2310 gr. subst. ont donné 0,4118 gr. CO₂ et 0,110 gr. H₂O

Calculé pour C ₁₈ H ₂₆ O ₂	C 78,83	H 9,48%
Trouvé	„ 78,80	„ 9,49%

Remarque: Ce produit est un isomère du précédent. Leur aspect diffère complètement.

h) Monochlorodécaline et naphthaline.

- 57,3 gr. chlorodécaline.
- 45 gr. de naphthaline.
- 100 gr. de sulfure de carbone.
- 30 gr. de trichlorure d'aluminium.



La réaction est conduite comme les autres. A la distillation sous le vide de 18 mm., une fraction importante passe de 240°—280°. Maintenu au froid, cette portion cristallise en deux jours. Les cristaux sont alors traités par l'alcool méthylique chaud. On filtre à chaud ce qui est dissous. Le filtrat cristallise en feuillets blancs. P. F. 62°.

0,1143 gr. subst. ont donné 0,3803 gr. CO₂ et 0,092 gr. H₂O

Calculé pour C ₂₀ H ₂₄	C 90,90	H 9,09%
Trouvé	„ 90,86	„ 9,07%

L'huile qui ne s'est pas dissoute dans l'alcool méthylique est reprise par du benzène où elle cristallise très lentement en feuillets jaune-vert. P. F. 68°. L'analyse fournit les mêmes rapports pour ce second produit.

Remarque: Ces deux produits sont des isomères.

Cette isomérisie peut être soit une stéréo-isomérisie, soit plus probablement une isomérisie de position du groupe décalyle dans le noyau de naphthaline.

i) Monochlorodécaline et anthracène.

La réaction se produit en solution dans le sulfure de carbone. Lors de la distillation sous le vide de 18 mm., nous n'avons pas réussi à chasser l'excès d'anthracène. Il faudrait réaliser une sublimation fractionnée dans un vide de quelques millimètres.

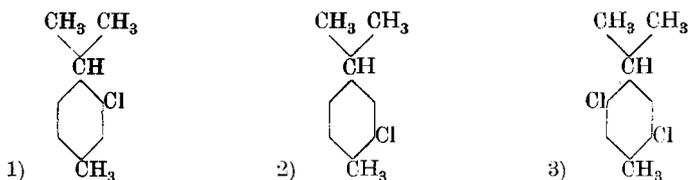
Remarque générale. Toutes ces réactions de Friedel-Crafts ont fourni des rendements variant très peu entre eux. Ils étaient de l'ordre de 50% par rapport à la chlorodécaline.

APPENDICE.

En vue de montrer l'avantage général de l'appareil à pulvérisation que nous avons établi, nous consignons ci-dessous les excellents résultats obtenus dans la chloruration du p-cymène.

Tableau récapitulatif.

Température	Produits obtenus	Poids	p-cymène	Heures	Catalyseur	Nombre de passages dans l'appareil
98°—100°	Monochloro-p-cymène (1)	40 gr				
100°—102°	Mélange	2			1% iode	
103°—105°	Monochloro-p-cymène (2)	75				
106°—139°	Mélange	72	200 gr.	1 ^h	lumière électrique	12
140°—144°	Dichloro-p-cymène (3)	28			200 boug.	
145°	Résidu	33				
18 mm.	Total:	250 gr.				



Les deux monochloro-p-cymènes possèdent une odeur d'anis très agréable.

Ce travail a été entrepris à l'instigation de M. le Prof. *Briner*, et, durant l'exécution de ces recherches, nous avons bénéficié des conseils de M. le Dr. *Goudet*, chef de travaux, auquel nous adressons nos remerciements.

Le tube de chlore qui a servi à nos essais a été acquis grâce à une allocation de l'*Aluminium-Fonds*, Neuhausen. Nous nous permettons d'exprimer nos sincères remerciements à cette fondation.

Laboratoire de Chimie technique et théorique de l'université de Genève,
Novembre 1925.

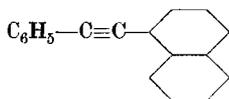
Über Phenyl- β -naphtyl-acetylen

(V. Mitteilung über Acetylderivate¹⁾)

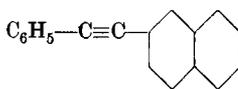
von **Paul Ruggli** und **Mare Reinert**.

(9. XII. 25.)

Da uns aus präparativen Gründen die Kenntnis von Naphtalin-derivaten mit einer Acetylenbindung in der Seitenkette erwünscht war, haben wir uns mit der Synthese des Phenyl-naphtyl-acetylens beschäftigt und von den beiden möglichen Isomeren α und β (Formel I und II) bis jetzt das letztere dargestellt.



I α -Form.



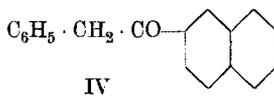
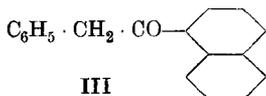
II β -Form.

Als Ausgangsmaterial diente das Benzyl-naphtyl-keton $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_{10}H_7$, welches nach *Graebe* und *Bungener*²⁾ durch Einwirkung von Phenyleessigsäure-chlorid auf Naphtalin in Gegenwart von Aluminiumchlorid erhalten wurde. Die Autoren haben sich nicht näher darüber geäußert, ob sie das Produkt als α - oder β -Verbindung auffassen; in der Sammel-literatur ist es als vermutliches α -Naphtyl-derivat registriert worden. Die erwähnte Synthese führt nach Angabe der Autoren zunächst zu einer schwarzen teerartigen Masse; die Darstellung lässt sich aber durch Anwendung von Schwefelkohlenstoff als Verdünnungsmittel wesentlich verbessern, indem die Reinigung hierdurch erleichtert und die Ausbeute vergrößert wird.

¹⁾ Helv. **3**, 559 (1920).

²⁾ B. **12**, 1078 (1879).

Den von *Graebe* und *Bungener* gefundenen Smp. 57° konnten wir auch beobachten, doch war er unscharf und wurde bei verschiedenen Darstellungen etwas abweichend gefunden, so dass der Gedanke nahe lag, dass es sich hier um ein Gemisch zweier Körper handelt. In der Tat konnte gezeigt werden, dass das Produkt eine Mischung von ungefähr gleichen Teilen Benzyl- α -naphthyl-keton (III) und Benzyl- β -naphthyl-keton (IV) ist.

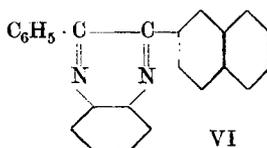
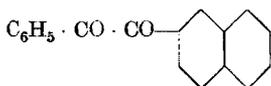


Nach dem Ergebnis der Trennung scheint die β -Form der Menge nach etwas zu überwiegen, insbesondere dann, wenn die Zeitdauer der *Friedel-Crafts*'schen Reaktion verlängert wird. Ähnliche Erfahrungen hat schon *L. Roux*¹⁾ bei der Einwirkung von Benzoylchlorid auf Naphthalin gemacht.

Die Trennung wurde so ausgeführt, dass das Ketongemisch mit Pikrinsäure in das Gemisch der beiden Pikrate übergeführt wurde; dieses konnte durch Krystallisation aus Benzol in die beiden Isomeren zerlegt werden, indem das Pikrat der β -Form schwerer löslich ist und sich daher zuerst ausscheidet. Aus der Mutterlauge erhält man das Pikrat der α -Form.

Durch Zerlegen der Pikrate mit Alkali und Umkrystallisieren wurden die beiden Ketone in reiner Form erhalten. Der Smp. des Benzyl- α -naphthyl-ketons liegt bei 66—67°, der des Benzyl- β -naphthyl-ketons bei 99°. Der Stellungsbeweis ergab sich im Laufe der Untersuchung daraus, dass die niedriger schmelzende Form zu α -Naphthoesäure, die höher schmelzende zu β -Naphthoesäure oxydiert werden konnte. — Beide Ketone wurden durch Darstellung ihrer Phenylhydrazone und Oxime näher charakterisiert.

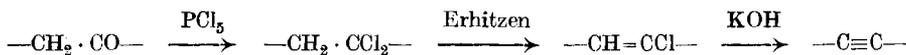
Die weiteren Umsetzungen wurden zunächst an der höher schmelzenden und daher leichter zu reinigenden β -Form studiert. Dabei zeigte sich, dass der Körper gegen Oxydation ziemlich beständig ist. Von wässrig-alkalischem Permanganat wird er kaum angegriffen; in Aceton oder besser Pyridin wird er in der Wärme von Permanganat zu einer gelben, schön krystallisierten Verbindung oxydiert, die sich als Analogon des Benzils erwies und die Formel V eines Phenyl- β -naphthyl-glyoxals besitzt. — Als Nebenprodukt wurde β -Naphthoesäure erhalten.



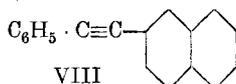
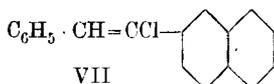
¹⁾ Ann. chim. [6] 12, 356 (1887).

Dem Charakter eines Benzils entsprechend konnte das Diketon durch Erwärmen mit o-Phenylen-diamin in ein Chinoxalin (Formel VI) übergeführt werden.

Zur Überführung des Benzyl- β -naphthyl-ketons (IV) in Phenyl- β -naphthyl-acetylen (II) kann man die Mittelgruppe der Molekel folgenden Umwandlungen unterwerfen:



Bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Benzyl- β -naphthyl-keton arbeitet man zweckmässig in Chloroformlösung; beim Sdp. dieses Lösungsmittels spaltet sich aus dem primär zu erwartenden Dichlorid bereits ein Mol. Chlorwasserstoff ab und man erhält ein Analogon des Monochlorstilbens, das 1-Phenyl-2-(β -naphthyl)-2-chloräthylen (Formel VII) als beständigen, gut krystallisierten Körper.



Bei den Versuchen, durch weitere Abspaltung von Chlorwasserstoff zum Acetylenderivat zu gelangen, zeigte sich, dass die Substanz gegen methylalkoholisches Kali und sogar gegen sechsständiges Schmelzen mit Ätzkali-Ätznatron bei 210° recht beständig ist; denn es wurde fast nur Ausgangsmaterial zurückgewonnen. Schliesslich gelang es aber, durch zweistündiges Kochen mit einer Lösung von Ätzkali in Pyridin zum Ziel zu gelangen und die Acetylenverbindung zu erhalten. Es bestätigt sich damit, dass Kaliumhydroxyd in Pyridinlösung ein sehr wirksames Reagens ist; die Wirkung beruht wohl darauf, dass Pyridin mit zahlreichen Verbindungen Additionsprodukte gibt und dadurch das an der Doppelbindung stehende Halogen reaktionsfähig macht.

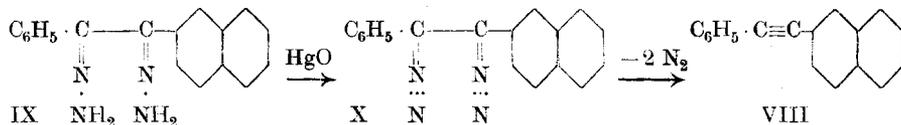
Das so erhaltene Phenyl- β -naphthyl-acetylen (Formel VIII) zeigte sich nicht als besonders ungesättigt, indem es Permanganatlösung erst nach etwa einer Minute entfärbte. Dagegen geht sein Acetylencharakter, abgesehen von der Analyse, aus zwei Versuchen einwandfrei hervor:

Erstens aus der Wasseranlagerung. Löst man es in konz. Schwefelsäure und giesst am nächsten Tage auf Eis, so erhält man einen um eine Molekel Wasser reicheren Körper, der sich mit Benzyl- β -naphthyl-keton als identisch erwies.

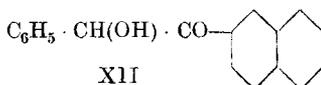
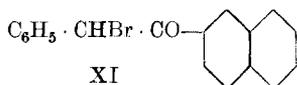
Zweitens ist die Konstitution durch eine weitere unabhängige Synthese bestätigt worden, die Herr A. Jenny¹⁾ ausgeführt hat. Danach gibt das Dihydraxon des Phenyl- β -naphthyl-glyoxals (IX) beim Behandeln mit gelbem Quecksilberoxyd unter Wegoxydation von vier

¹⁾ Die Versuche von Herrn A. Jenny werden demnächst veröffentlicht werden.

Wasserstoffatomen ein unbeständiges Diazid (X), welches sofort in Stickstoff und Phenyl- β -naphtyl-acetylen (VIII) zerfällt¹⁾. Letzteres ist mit dem nach der ersten Methode erhaltenen Präparat identisch.



Als Benzyl- β -naphtyl-keton in einer zweiten Versuchsreihe, anstatt mit Phosphorpentachlorid, mit Phosphorpentabromid umgesetzt wurde, stellte sich heraus, dass schon bei Zimmertemperatur in Benzollösung ein Wasserstoffatom durch Brom substituiert wird und ein monobromiertes Keton entsteht. Dies beruht auf der leichten Dissoziation des Phosphorpentabromids, das schon in kaltem Benzol teilweise in Tribromid und Brom zerfällt. In Anbetracht der leichten Substituierbarkeit des Naphtalins schien eine Kernbromierung möglich, doch zeigten die weiteren Reaktionen des Körpers eindeutig, dass die Substitution in der gleichfalls sehr reaktionsfähigen Methylengruppe stattgefunden hat. Die Substanz ist daher ein Analogon des Desylbromids und hat die Formel XI eines 1-Phenyl-1-brom-2-(β -naphtyl)-äthanons-2.

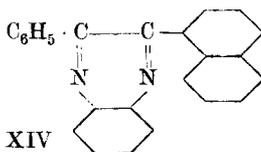
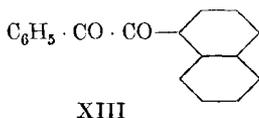


Stände das Brom im Kern, so sollte es nicht leicht austauschfähig sein. Es wird aber durch Erwärmen mit methylalkoholischem Kali durch Hydroxyl ersetzt und der Körper geht über in 1-Phenyl-1-oxy-2-(β -naphtyl)-äthanon-2 (Formel XII), ein Analogon des Benzoin, welches wiederum zu dem oben beschriebenen „Benzil“ (Formel V) oxydiert werden kann. Wäre ursprünglich eine Kernsubstitution eingetreten, so hätte der Substituent (Brom bzw. Hydroxyl) auch im Benzil-Analogon erhalten bleiben müssen. Ausserdem spricht für die Struktur des „Benzoin“ die Tatsache, dass es mit Diazolösung nicht kuppelt, also keine phenolischen Eigenschaften hat.

Analoge Versuche wie in der β -Reihe wurden nun auch in der α -Reihe ausgeführt.

Die Oxydation des Benzyl- α -naphtyl-ketons (III) mit Permanganat in wässrigem Pyridin ergab auch hier ein Benzil-Analogon, das Phenyl- α -naphtyl-glyoxal (Formel XIII), während als Nebenprodukt eine Säure entstand, die als α -Naphtoesäure identifiziert werden konnte. Das Benzil-Analogon geht mit o-Phenylendiamin in das Chinoxalin XIV über.

¹⁾ Die Reaktion wurde in der Benzolreihe (Benzil — Tolan) von Curtius und Thun ausgeführt. J. pr. [2] 44, 171 (1891).

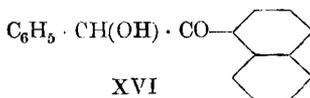
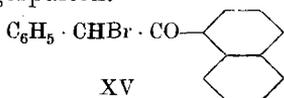


Erwärmt man Benzyl- α -naphtyl-keton mit Phosphorpentachlorid auf 100 bis 200° und unterwirft das mit Wasser und Sodalösung gewaschene Produkt der Vakuumdestillation, so erhält man ein dickes gelbes Öl, welches nach seiner Chlorbestimmung ein nicht ganz reines Monochlorstilben-Analogon $\text{C}_5\text{H}_6 \cdot \text{CH} = \text{CCl} \cdot \alpha\text{-C}_{10}\text{H}_7$ zu sein scheint. Nach einem Jahr fand teilweise Krystallisation statt, doch konnten die Krystalle nicht in befriedigender Weise isoliert werden.

Bei der Darstellung war auffallend, dass sich bei der Destillation des Rohproduktes im Vakuum trotz vorherigem Waschen mit Soda immer Chlorwasserstoffdämpfe entwickelten. Es wurde daher nach dem primär zu erwartenden Ketodichlorid $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CCl}_2 \cdot \alpha\text{-C}_{10}\text{H}_7$ gesucht. In der Tat konnte dieses mit Phosphorpentachlorid in Chloroformlösung unter Vermeidung der Vakuumdestillation als fester Körper gewonnen werden, der bei 102° unter Chlorwasserstoffentwicklung schmilzt. Hierbei geht die Substanz in das Monochlorstilben-Analogon über, doch wird die Reaktion erst durch wiederholte Vakuumdestillation vollständig.

Im Gegensatz zu dem entsprechenden Produkt der β -Reihe liess sich das 1-Phenyl-2-(α -naphtyl)-2-chlor-äthylen auch durch stärkste Einwirkung von Alkali nicht in das Acetylderivat überführen. Wählt man die Bedingungen so, wie sie in der β -Reihe zum Ziel führen, so werden in der α -Reihe nur etwa 10% des vorhandenen Chlors abgespalten.

Erwärmt man Benzyl- α -naphtyl-keton (III) mit Phosphorpentabromid auf 100 bis 180°, so treten drei Bromatome in die Molekel ein, wahrscheinlich unter Bildung von $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} = \text{CBr} \cdot \text{C}_{10}\text{H}_5\text{Br}_2$. Lässt man die Einwirkung bei Zimmertemperatur vor sich gehen, so erhält man, analog wie in der β -Reihe, einen dem Desylbromid entsprechenden Körper, das 1-Phenyl-1-brom-2-(α -naphtyl)-äthanon-2 (Formel XV), welches mit methylalkoholischem Kali in das Benzoin-Analogon XVI übergeht. Durch weitere Einwirkung von verdünnter Natronlauge wird letzteres allmählich unter Bildung von α -Naphtoesäure gespalten.



Experimenteller Teil.

Benzyl-naphtyl-keton (Gemisch von α - und β -Form).

30 gr Phenylessigsäure-chlorid und 24 gr (ber. 24,87 gr) Naphtalin werden in 300 cm³ Schwefelkohlenstoff gelöst. (An Naphtalin wird

etwas weniger genommen als der Theorie entspricht, damit bei der späteren Destillation die Apparatur nicht durch unangegriffenes Naphthalin verstopft wird.) Zu der Lösung gibt man unter beständigem Rühren innerhalb 45 Minuten 35 gr Aluminiumchlorid in kleinen Portionen hinzu. Die Reaktion setzt von selbst ein; die Masse wird bald grün und dann braun. Nachdem die letzte Portion hinzugegeben wurde, wird noch eine halbe Stunde zum Sieden des Schwefelkohlenstoffs erwärmt; doch ist es vorteilhaft, das Reaktionsgemisch vorher über Nacht sich selbst zu überlassen.

Das Reaktionsprodukt wird nun in Eiswasser gegossen. Die wässrige Schicht wird mit Äther ausgezogen, der Äther mit verd. Natronlauge und dann mit Wasser geschüttelt, mit Calciumchlorid getrocknet und filtriert. Analog verfährt man mit der Schwefelkohlenstofflösung. Der gemeinsame Rückstand der Äther- und Schwefelkohlenstofflösung wird darauf im Vakuum destilliert. Bei 11 mm Druck und einer Ölbadtemperatur von 250—260° geht ein dickes gelbes Öl bei 237—243° über, das beim Erkalten bald zu einer hellbraunen Krystallmasse erstarrt. Die Ausbeute beträgt 37 gr = 77% der Theorie. Der Smp. variiert zwischen 50° und 80° und ist unscharf, da ein Gemisch von α - und β -Form vorliegt.

Pikrat des Benzyl- β -naphthyl-ketons.

30 gr Ketongemisch und 29 gr Pikrinsäure werden in 200 cm³ siedendem Benzol gelöst und nach erfolgter Lösung weitere fünf Minuten gekocht. Dann giesst man in ein Becherglas, und nach kurzem Reiben mit dem Glasstab setzt reichliche Krystallisation ein. Man lässt bis auf etwa 30° erkalten und nutschts den Krystallbrei ab; es ist nicht vorteilhaft, hierbei lange zu warten, weil sonst leicht auch ein Teil des α -Pikrats mit ausfällt.

Das abgesaugte Pikrat des Benzyl- β -naphthyl-ketons zeigt nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol den Smp. 142,5—143,5°. Es besteht aus gelben Nadelchen, die in Äther, warmem Alkohol und Benzol leicht löslich sind.

5,115 mgr Subst. gaben 0,435 cm³ N₂ (19°, 710 mm).

C₂₄H₁₇O₈N₃ Ber. N 8,84 Gef. 9,07%.

Benzyl- β -naphthyl-ke-ton (Formel IV).

Die Krystalle des Pikrates werden in kochendem Wasser suspendiert und mit überschüssiger Soda so lange behandelt, bis kein Aufbrausen mehr stattfindet. Am Boden des Kolbens setzt sich bald ein dunkles Öl ab, das beim Erkalten der überstehenden Natriumpikratlösung fest wird. Der Krystallkuchen wird abgesaugt und zur Entfernung der letzten Reste Pikrinsäure mehrmals mit warmem Wasser nachgewaschen.

Das erhaltene Rohprodukt wird in Gegenwart von Tierkohle aus Alkohol zweimal umkrystallisiert, die ausfallenden farblosen Nadelchen zeigen dann einen konstanten Smp. von 99—99,5°. Sie sind leicht löslich in Äther, Benzol, Chloroform und heissem Alkohol; in konz. Schwefelsäure lösen sie sich mit oranger Farbe.

3,591 mgr Subst. gaben 11,565 mgr CO₂ und 1,793 mgr H₂O
 C₁₈H₁₄O Ber. C 87,76 H 5,73%
 Gef. „ 87,86 „ 5,58%

Pikrat des Benzyl- α -naphtyl-ketons.

Engt man die nach Abscheidung des β -Pikrats verbleibende Benzol-mutterlauge vorsichtig auf dem Wasserbad ein, so krystallisiert das α -Pikrat; es bildet nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol gelbe, längliche Nadelchen vom Smp. 101—102°.

5,080 mgr Subst. gaben 0,440 cm³ N₂ (19°, 710 mm)
 C₁₄H₁₇O₈N₃ Ber. N 8,84 Gef. 9,24%

*Benzyl- α -naphtyl-*keton* (Formel III).*

Zur Gewinnung des Benzyl- α -naphtyl-ketons braucht man das α -Pikrat nicht in fester Form zu isolieren. Man zerlegt die nach Abscheidung des β -Pikrats verbleibende Benzol-mutterlauge mit Sodalösung, trennt die wässrige Natriumpikratlösung ab und wäscht die Benzollösung nochmals mit schwach sodahaltigem Wasser. Schliesslich trocknet man mit Calciumchlorid. Noch vorteilhafter destilliert man das Benzol an der Pumpe grösstenteils ab und zerlegt den Rest in der angegebenen Weise mit Sodalösung.

Nachdem man die getrocknete Benzollösung weiter bis auf etwa 10 cm³ eingeengt hat, versetzt man mit dem gleichen Volum Petroläther, und nach kurzem Reiben mit dem Glasstab krystallisieren etwa 13 gr Benzyl- α -naphtyl-*keton* aus. Das Rohprodukt schmilzt bei 62—64°; nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol in Gegenwart von Tierkohle erhält man schimmernde weisse Blättchen vom konstanten Smp. 66—67°, sehr leicht löslich in Äther, Benzol, Chloroform und warmem Alkohol, weniger in kaltem. In konz. Schwefelsäure ist das Produkt mit grünstichig gelber Farbe löslich.

3,341 mgr Subst. gaben 10,735 mgr CO₂ und 1,775 mgr H₂O
 C₁₈H₁₄O Ber. C 87,76 H 5,73%
 Gef. „ 87,66 „ 5,94%

Im folgenden werden zunächst alle Derivate der β -Reihe, dann diejenigen der α -Reihe beschrieben.

Phenylhydrazon des Benzyl- β -naphtyl-ketons.

3 gr Keton werden in 40 cm³ warmem Eisessig gelöst und 1,5 gr Phenylhydrazin zugegeben. Nach 15 Minuten langem Erwärmen auf dem Wasserbad und Erkalten wird der Krystallbrei abgesaugt und mit verdünnter Salzsäure und wenig Alkohol gewaschen. Aus dem Filtrat kann man durch Ausspritzen mit Wasser noch eine kleine Menge Roh-

produkt gewinnen. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Eisessig zeigen die Krystalle den Smp. 165—167° (bei 161° Bräunung). Ein Präparat, welches aus Pyridinlösung mit Wasser ausgespritzt war, schmolz bei 170—171°.

0,2620 gr Subst. gaben 19,20 cm³ N₂ (9°, 736 mm)

C₂₄H₂₀N₂ Ber. N 8,33 Gef. 8,49%

Oxim des Benzyl-β-naphtyl-ketons.

3 gr Keton werden in 60 cm³ Methylalkohol gelöst; dazu wird eine Lösung von 2 gr Hydroxylamin-chlorhydrat und 2,5 gr Natriumhydroxyd in 10 cm³ Wasser gegeben und das Gemisch 3 Stunden auf dem Wasserbade zum Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten wird vom Ungelösten abfiltriert und das Filtrat mit 25 cm³ Wasser verdünnt. Beim Ansäuern mit verdünnter Salzsäure fällt ein feinpulveriger Niederschlag aus, der mit Wasser und wenig verdünntem Alkohol ausgewaschen wird. Nach dem Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol zeigt das Produkt einen Smp. von 128—129,5°. Es besteht aus farblosen Nadelchen und ist leicht löslich in Alkohol, Benzol, Äther und Chloroform.

0,2530 gr Subst. gaben 11,82 cm³ N₂ (10°, 740 mm).

C₁₈H₁₅ON Ber. N 5,36 Gef. 5,42%

Phenyl-β-naphtyl-glyoxal (Formel V).

5 gr Benzyl-β-naphtyl-keton werden in 100 cm³ Pyridin gelöst und auf dem Wasserbade erwärmt. Dazu werden portionsweise 8 gr Kaliumpermanganat in 100 cm³ Wasser und 50 cm³ Pyridin gegeben. Nach Entfärbung der Lösung lässt man erkalten, filtriert vom ausgeschiedenen Braunstein ab und engt das Filtrat bis auf ein Viertel ein. Nach dem Erkalten werden die ausgeschiedenen gelben Krystalle des Phenyl-β-naphtyl-glyoxals aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Sie bilden gelbe Nadelchen vom Smp. 86,5—87,5° und sind leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol.

4,459 mgr Subst. gaben 13,587 mgr CO₂ und 1,797 mgr H₂O

C₁₈H₁₂O₂ Ber. C 83,04 H 4,65%

Gef. „ 83,13 „ 4,51%

Das ursprüngliche Filtrat wurde zur Isolierung der gebildeten Naphtoesäure auf dem Wasserbad unter Ersatz des verdampfenden Wassers bis zur Entfernung des Pyridins eingedampft. Beim Ansäuern fiel ein Niederschlag aus, der nach nochmaligem Umfällen und Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol feine Nadelchen vom Smp. 181,5—183° bildete. Er wurde durch die Mischprobe als β-Naphtoesäure identifiziert.

α-Phenyl-β-(β-naphtyl)-chinoxalin (Formel VI).

3 gr Phenyl-β-naphtyl-glyoxal werden mit 3 gr o-Phenylendiamin in 30 cm³ Alkohol gelöst und 8 Stunden unter Rückfluss zum Sieden erwärmt. Dann verdünnt man mit 30 cm³ kaltem Alkohol und leitet durch Reiben die Krystallisation ein. Es fallen hellgelbliche Nadelbüschel aus, die nach viermaligem Umkrystallisieren aus Alkohol bei

108—110° schmelzen und in den meisten Lösungsmitteln leicht löslich sind.

4,091 mgr Subst. gaben 13,005 mgr CO₂ und 1,792 mgr H₂O

9,315 mgr Subst. gaben 0,700 cm³ N₂ (20°, 741 mm).

C ₂₄ H ₁₆ N ₂	Ber. C 86,71	H 4,85	N 8,43%
	Gef. „ 86,71	„ 4,90	„ 8,53%

1-Phenyl-2-(β-naphtyl)-2-chloräthylen (Formel VII.)

5 gr Benzyl-β-naphtyl-ke-ton werden in 10 cm³ Chloroform gelöst und mit 5 bis 6 gr Phosphorpentachlorid in 20 cm³ Chloroform versetzt. Diese Mischung wird 30 Minuten auf dem Wasserbad unter Rückfluss zum Sieden erhitzt. Nach dieser Zeit hat die Entwicklung von Chlorwasserstoffdämpfen fast gänzlich aufgehört. Nach dem Erkalten wird das Reaktionsgemisch in mit Äther überschichtetes Eiswasser gegossen, die Äther-Chloroformschicht mit verdünnter Sodalösung und schliesslich mit Wasser gründlich durchgeschüttelt und mit Calciumchlorid getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Äthers und der Hauptmenge Chloroform verbleibt eine ölige Flüssigkeit, die mit etwas Alkohol versetzt und mit einem Glasstab kurz gerieben 4—5 gr Rohsubstanz ergibt. Nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Alkohol erhält man farblose Krystalle vom Smp. 116—117°.

Destilliert man den rohen Körper im Vakuum von 11 mm bei einer Ölbadtemperatur von 255—260°, so erhält man eine gelbliche Flüssigkeit, die nach dem Erstarren denselben Smp. zeigt, aber infolge geringer Zersetzung hellbraun gefärbt ist. Die Verbindung entfärbt Permanganat erst nach etwa zwei Minuten.

22,470 mgr Subst. gaben 66,915 mgr CO₂ und 10,330 mgr H₂O

20,020 mgr Subst. gaben 10,870 mgr AgCl

C ₁₈ H ₁₃ Cl	Ber. C 81,64	H 4,95	Cl 13,41%
	Gef. „ 81,24	„ 5,14	„ 13,43%

Phenyl-β-naphtyl-acetylen (Formel VIII).

2 gr Phenyl-β-naphtyl-chloräthylen (VII) und 2 gr Ätzkali werden mit 35 cm³ Pyridin am Rückflusskühler zwei Stunden zum Sieden erhitzt und nach dem Erkalten mit Wasser ausgespritzt. Die erhaltene weisse Substanz wird abgenutscht und mit verd. Salzsäure gewaschen. Dabei erhält man 1,5 gr Rohprodukt, die, aus Alkohol in Gegenwart von etwas Tierkohle umkrystallisiert, etwa 1 gr halogenfreie Substanz vom Smp. 115—116° ergeben. Der Smp. ist also derselbe wie beim Ausgangsmaterial, doch ergibt die Mischprobe mit demselben eine bedeutende Schmelzpunktdepression (Smp. 92—102°). Die Substanz entfärbt Permanganat erst nach etwa einer Minute.

19,995 mgr Subst. gaben 69,285 mgr CO₂ und 9,865 mgr H₂O

C ₁₃ H ₁₂	Ber. C 94,69	H 5,30%
	Gef. „ 94,53	„ 5,52%

Wasseranlagerung: 1 gr Phenyl-naphtyl-acetylen wurde innerhalb einer Stunde portionsweise in 20 cm³ konz. Schwefelsäure eingetragen und gut verrührt. Das Gemisch färbte sich bald grau und über Nacht bräunlich. Beim Eingiessen in Eiswasser fiel eine dunkelbraune verharzte Masse aus; dieselbe wurde mit Äther aufgenommen und der gelbliche Ätherrückstand aus Alkohol mit Wasser ausgespritzt. Nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Alkohol mit etwas Tierkohle zeigte die Substanz den Smp 98—99°; eine Mischprobe mit reinem Benzyl-β-naphtyl-ke-ton zeigte denselben Schmelzpunkt.

1-Phenyl-1-brom-2-(β-naphtyl)-äthanon-2 (Formel XI).

10 gr Benzyl-β-naphtyl-ke-ton wurden in 200 cm³ reinem Benzol gelöst, 35 gr Phosphor-pentabromid zugegeben und das Ganze unter häufigem Umschütteln zwei Tage stehen gelassen. (Sehr wahrscheinlich kann man auch direkt freies Brom verwenden; mit Phosphor-pentabromid bezweckten wir ursprünglich einen anderen Reaktions-verlauf.) Die Benzollösung wurde in einem Scheidetrichter auf Eis-wasser gegossen und mit Wasser, Sodalösung und wieder mit Wasser gründlich gewaschen. Nach dem Trocknen mit Calciumchlorid wurde die Hauptmenge Benzol abdestilliert und der Rest mit dem gleichen Volum Petroläther versetzt. Nach kurzem Reiben erfolgte reichliche Krystallisation. Nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Alkohol in Gegenwart von Tierkohle blieb der Smp. konstant bei 111—111,5°.

20,050 mgr Subst. gaben 48,745 mgr CO₂ und 6,980 mgr H₂O

0,1512 gr Subst. gaben 0,0881 gr AgBr

0,1564 gr Subst. gaben 0,0912 gr AgBr

C ₁₈ H ₁₃ OBr	Ber. C 66,47	H 4,02	Br 24,58%
	Gef. „ 66,33	„ 3,89	„ 24,79; 24,81%

Dasselbe Produkt entsteht, wenn man die Reaktion in Chloroform auf dem Wasserbade vor sich gehen lässt; dieselbe ist dann in einer halben Stunde beendet.

1-Phenyl-1-oxy-2-(β-naphtyl)-äthanon-2 (Formel XII).

5 gr Bromderivat (voriges Präparat) werden in 50 cm³ Methyl-alkohol gelöst und mit einer Lösung von 1,5 gr Kaliumhydroxyd in 30 cm³ Methylalkohol 20 Minuten auf dem Wasserbad am Rückfluss-kühler zum Sieden erhitzt. Nach vorsichtigem Zusatz von Wasser und Säure erfolgt beim Reiben die Krystallisation. Die Krystalle werden abgenutscht und mit Wasser und verdünntem Alkohol nach-gewaschen; Ausbeute 4 gr. Nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol zeigt die Substanz den Smp. 151—152°; sie ist halogenfrei.

4,991 mgr Subst. gaben 15,065 mgr CO₂ und 0,2309 mgr H₂O

C ₁₈ H ₁₄ O ₂	Ber. C 82,41	H 5,38%
	Gef. „ 82,34	„ 5,17%

Oxydation zum Benzil-Analogen. Eine Probe der Substanz wurde mit der gleichen Menge Chromsäure und wenigen cm^3 Pyridin auf dem Wasserbad erwärmt. Nach dem Ausspritzen mit Wasser und Umkrystallisieren aus Alkohol wurden gelbe Krystalle vom Smp. $87\text{--}88^\circ$ erhalten, welche durch die Mischprobe als Phenyl- β -naphtylglyoxal (Formel V) identifiziert wurden.

Phenylhydrazon des Benzyl- α -naphtyl-ketons.

2 gr Keton werden in 15 cm^3 Eisessig gelöst und nach Zugabe von 1 gr Phenylhydrazin ganz kurz über freier Flamme und dann 30 Minuten auf dem Wasserbade erwärmt. Nach dem Erkalten giesst man in angesäuertes Wasser, nutschts die ausgefallene Krystallmasse ab und wäscht sie wiederholt mit verd. Salzsäure und dann mit verd. Alkohol nach. Aus Eisessig ausgespritzt und nochmals aus Eisessig und Alkohol umkrystallisiert hat die Substanz den Smp. $101\text{--}101,5^\circ$. Sie ist in Äther und Alkohol ziemlich schwer, in Eisessig und Benzol leicht löslich. An der Luft zerfließt sie nach einiger Zeit zu einer braunen Masse.

0,2114 gr Subst. gaben 15,40 cm^3 N_2 (9° , 738 mm).
 $\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{N}_2$ Ber. N 8,33 Gef. 8,46%

Oxim des Benzyl- α -naphtyl-ketons.

3 gr Benzyl- α -naphtyl-keton werden in 50 cm^3 Methylalkohol gelöst, mit einer Lösung von 1,5 gr Hydroxylamin-chlorhydrat und 2 gr Natriumhydroxyd in 10 cm^3 Wasser versetzt und drei Stunden auf dem Wasserbade zum Sieden erhitzt. Noch in der Wärme filtriert man vom Ungelösten ab, setzt weitere 20 cm^3 Wasser zu und säuert mit verdünnter Salzsäure schwach an. Der Niederschlag wird abgesaugt, mit Wasser nachgewaschen und aus verdünntem Alkohol mehrmals umkrystallisiert. Farblose Kryställchen vom Smp. $148\text{--}152^\circ$ (Zersetzung und Bräunung), die in Benzol, Äther, Chloroform und warmem Alkohol ziemlich löslich sind.

5,153 mgr. Subst. gaben 0,255 cm^3 N_2 (22° , 738 mm).
 $\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{ON}$ Ber. N 5,36 Gef. 5,42%

1-Phenyl-2-(α -naphtyl)-glyoxal (Formel XIII).

2 gr Benzyl- α -naphtyl-keton werden in 30 cm^3 Pyridin gelöst und portionsweise mit einer Lösung von 2,5 gr. Kaliumpermanganat in 50 cm^3 Wasser versetzt. Die ersten Portionen werden bei Wasserbadtemperatur sehr rasch entfärbt, die letzten erst nach kurzem Aufkochen. Man filtriert noch warm vom Braunsteinschlamm ab. Beim Erkalten scheidet sich eine milchige Trübung ab, die nachher fest wird und nach zweimaligem Umkrystallisieren aus verd. Alkohol gelbe Nadelchen vom Smp. $101,5\text{--}102^\circ$ bildet. Die Substanz ist in verd. Alkali unlöslich.

0,1561 gr Subst. gaben 0,4770 gr CO_2 und 0,0634 gr H_2O
 $\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{O}_2$ Ber. C 83,04 H 4,65%
 Gef. „ 83,15 „ 4,53%

Die Weiterverarbeitung des Filtrates geschah wie bei der Oxydation des β -Ketons beschrieben. Durch Ausfällen mit verd. Salzsäure und Umkrystallisieren aus viel Wasser erhielt man farblose Nadelchen vom Smp. 159° , welche durch die Mischprobe als α -Naphtoesäure identifiziert wurden.

a-Phenyl- β -(*a*-naphtyl)-chinoxalin (Formel XIV).

0,5 gr Phenyl-*a*-naphtyl-glyoxal (XIII) wurden mit 0,5 gr *o*-Phenylen-diamin in 10 cm³ abs. Alkohol gelöst und auf dem Wasserbad 4 Stunden erhitzt. Beim Erkalten fielen gelbliche Krystalle aus, welche nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 137—139° schmolzen. Leicht löslich in allen Lösungsmitteln ausser Petroläther.

5,344 mgr. Subst. gaben 0,406 cm³ N₂ (17°, 741 mm)

C₂₄H₁₆N₂ Ber. N 8,43 Gef. 8,54%

1-Phenyl-2-(*a*-naphtyl)-2-chlor-äthylen

(C₆H₅ · CH = CCl · α -C₁₀H₇).

15 gr Benzyl-*a*-naphtyl-keton und 20 gr Phosphorpentachlorid werden 1½ Stunden im Ölbad auf 100° und eine weitere halbe Stunde auf 200° erhitzt, wobei Phosphoroxychlorid abdestilliert. Nach dem Erkalten wird in Eiswasser gegossen, das ausgeschiedene Öl mit Äther aufgenommen und nach mehrmaligem Waschen mit Sodälösung und Wasser mit Calciumchlorid getrocknet. Die Destillation im Vakuum bei 11 mm Druck gibt bei einer Ölbadtemperatur von 240—250° und einer Innentemperatur von 228—233° 13 gr eines dickflüssigen gelben Öles, welches nach der Analyse noch nicht ganz rein war. Ausbeute etwa 80%.

0,2252 gr Subst. gaben 0,1310 gr AgCl

0,2960 gr Subst. gaben 0,1722 gr AgCl

C₁₈H₁₃Cl Ber. Cl 13,41 Gef. 14,39; 14,41%

Einwirkung von Alkali: Sechsstündiges Kochen mit methylalkoholischem Kali ergab ein chlorhaltiges Öl, wahrscheinlich Ausgangsmaterial. Beim Schmelzen mit Ätzkali-Ätznatron bildete sich eine harzige braune Masse. Nach siebenstündigem Kochen mit Ätzkali in Pyridin waren nur 10% des vorhandenen Chlors durch Silbernitrat fällbar.

1-Phenyl-2-(*a*-naphtyl)-2-dichlor-äthan

(C₆H₅ · CH₂ · CCl₂ · α -C₁₀H₇).

5 gr Benzyl-*a*-naphtyl-keton und 10 gr Phosphorpentachlorid wurden in 600 cm³ trockenem Chloroform 30 Minuten auf dem Wasserbad gekocht. Das Reaktionsprodukt wurde in mit Äther überschichtetes Eiswasser gegossen, die Ätherschicht mit verdünnter Sodälösung und Wasser gewaschen und mit Calciumchlorid getrocknet. Man destillierte darauf Äther und Chloroform auf dem Wasserbade so weit wie möglich ab, nahm den viskosen Rückstand mit wenig abs. Äther auf und liess ihn im Exsikkator stehen. Es liessen sich nach Stehen über Nacht 3,5 gr Krystalle gewinnen, welche mehrmals umkrystallisiert wurden, indem man sie in wenig warmem wasserfreiem Äther löste, mit dem gleichen Volum Petroläther versetzte und in Eiswasser stellte. Nach der Analyse war das Produkt noch nicht ganz rein.

4,179 mgr Subst. gaben 11,101 mgr CO₂ und 1,740 mgr H₂O

4,348 mgr Subst. gaben 11,551 mgr CO₂ und 1,864 mgr H₂O

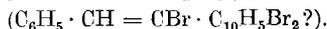
0,2130 gr Subst. gaben 0,2010 gr AgCl

C₁₈H₁₄Cl₂ Ber. C 71,75 H 4,68 Cl 23,56%

Gef. „ 72,46; 72,47 „ 4,65; 4,79 „ 23,34%

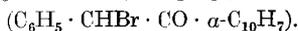
Die Substanz schmilzt bei 102° unter Entwicklung von Chlorwasserstoff. Auch beim Aufbewahren findet allmähliche Zersetzung statt; nach vier Wochen langem Stehen zeigte ein Präparat nur noch den Chlorgehalt von 19,6%. Ein anderes Präparat wurde etwa 30 Minuten bis zum Aufhören der Gasentwicklung auf 120—130° erhitzt; nach mehrfacher Vakuumdestillation wurde der Chlorgehalt zu 13,45% gefunden; berechnet für Phenyl-naphtyl-chloräthylen 13,41%.

1-Phenyl-2-(dibrom- α -naphthyl)-2-brom-äthylen



10 gr Benzyl- α -naphthyl-*keton* und 35 gr Phosphorpentabromid wurden auf dem Wasserbad erwärmt, wobei die Substanzen unter heftiger Bromwasserstoffentwicklung zu einer rotbraunen Masse zusammenschmolzen. Dann wurde im Ölbad eine Stunde auf 180° erhitzt, nach dem Erkalten in Eiswasser gegossen, ausgeäthert und die Ätherlösung mit Wasser, Sodalösung und wieder mit Wasser durchgeschüttelt. Nach Trocknen mit Calciumchlorid, Filtrieren und teilweisem Abdestillieren des Äthers schieden sich in der Kälte beim Reiben farblose Krystalle aus, welche nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Eisessig den Smp. 170—171° zeigten. Das Produkt enthielt etwas mehr als die berechnete Menge Brom; gef. 52,68 bzw. 52,66%, ber. 51,36%.

1-Phenyl-1-brom-2-(α -naphthyl)-äthanon-2



5 gr Benzyl- α -naphthyl-*keton* wurden eine Stunde lang mit 17 gr Phosphorpentabromid bei Zimmertemperatur zusammen verrieben; nach einer halben Stunde war die Bromwasserstoffentwicklung nur noch unbedeutend. Die Aufarbeitung wurde ähnlich wie bei dem vorigen Präparat vorgenommen und ergab einen Körper, welcher nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol den Smp. 63—64° zeigte.

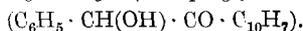
2,902 mgr Subst. gaben 7,042 gr CO₂ und 1,078 mgr H₂O

21,40 mgr Subst. gaben 12,515 mgr AgBr.

C ₁₈ H ₁₃ OBr	Ber. C 66,47	H 4,02	Br 24,58%
	Gef. „ 65,94	„ 4,05	„ 24,88%

Die Substanz kann wahrscheinlich auch durch vorsichtige Einwirkung von freiem Brom dargestellt werden.

1-Phenyl-1-oxy-2-(α -naphthyl)-äthanon-2



4 gr des vorgenannten Monobromderivates wurden in 60 cm³ Methylalkohol gelöst und nach Zugabe von 1 gr Kaliumhydroxyd 15 Minuten gekocht. Nach dem Erkalten wurde in Wasser gegossen und schwach angesäuert; es fiel ein Niederschlag aus, welcher nach Waschen mit Wasser und verdünntem Alkohol und dreimaligem Umkrystallisieren aus Alkohol farblose Nadelchen vom Smp. 105—105,5° bildete.

0,1593 gr Subst. gaben 0,4818 gr CO₂ und 0,0784 gr H₂O

C ₁₈ H ₁₄ O ₂	Ber. C 82,41	H 5,38%
	Gef. „ 82,51	„ 5,50%

Erwärmt man die Substanz mit verdünnter Natronlauge, so geht sie allmählich in Lösung. Beim Ansäuern fällt alsdann α -Naphthoesäure aus, welche durch ihren Smp. 159—160° und die Mischungprobe identifiziert wurde.

Basel, Anstalt für organische Chemie.

Über neue Derivate des Camphol-carbinols

von H. Rupe und F. Fehlmann.

(19. XII. 25.)

Camphol-carbinol (I).

Camphol-carbinol ist schon vor einigen Jahren von *P. Länger*¹⁾ in unserem Laboratorium dargestellt worden durch Reduktion des Campholsäure-phenylesters mit Natrium und Alkohol. Es hat sich aber gezeigt, dass man ebenso gut vom Äthylester ausgehen kann, der viel bequemer darzustellen ist. Von *Länger* ist die Methodik der Reduktion sehr genau beschrieben worden, wir arbeiteten ganz ebenso wie er, nur dass wir die Lösung des Campholsäure-äthylesters, 70 gr Ester in 300 cm³ Alkohol, zu 65 gr in Scheiben geschnittenem Natriummetall rasch zufließen liessen. Zum Schluss wurden noch 50—100 cm³ Alkohol hinzugegeben. War alles Metall verschwunden, so fügte man unter Rühren vorsichtig Wasser hinzu, bis alles gelöst war. Dann wurde mit Wasserdampf destilliert, zuerst der Alkohol, dann das Gemisch von Carbinol und unreduziertem Ester getrennt aufgefangen. Aus der im Kolben zurückbleibenden alkalischen Flüssigkeit fiel beim Ansäuern etwas Campholsäure aus. Die Reinigung erfolgte über das Natriumsalz der Phtalestersäure. Zu diesem Zwecke wird das destillierte Öl mit 60 gr pulverisiertem Phtalsäure-anhydrid vermischt 12 Stunden lang auf 130—140° erhitzt. Der noch flüssige heisse Inhalt wird in eine Schale gegossen und abgekühlt; er bildet einen ziemlich festen Kuchen. Man behandelt ihn solange mit Wasserdampf, bis kein Öl mehr überdestilliert. Das Destillat besteht fast nur aus Campholsäure-äthylester. Der Kolbenrückstand wird nach kurzem Abkühlen mit festem Ätzkali stark alkalisch gemacht und dann nach Wechseln der Vorlage von neuem mit Wasserdampf behandelt. Die Phtalestersäure wird dabei leicht verseift und das Carbinol destilliert als sofort erstarrende, weisse Masse, die leicht den Kühler verstopft, über. Es wird abgesogen, in Äther gelöst und getrocknet. Bei 10 mm Druck destilliert es dann ohne Vorlauf genau bei 95° und ist dem Smp. 63° nach völlig rein.

Auf der alkalischen Flüssigkeit im Kolben schwimmen noch etliche weisse Brocken. Sie werden abgesogen, in verdünntem Alkohol heiss gelöst und filtriert. Beim Abkühlen scheiden sich weisse prismatische Nadeln ab. Abgenutscht und getrocknet, ergibt eine Probe

¹⁾ Helv. 3, 272 (1920).

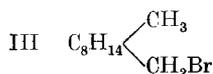
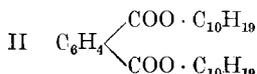
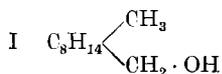
nach dem Umkrystallisieren den Smp. 80°. Die Analyse zeigte, dass hier der neutrale Phtalester des Carbinols (II) vorlag.

0,1446 gr Subst. gaben 0,4022 gr CO₂ und 0,1232 gr H₂O

C₂₈H₄₂O₄ Ber. C 75,97 H 9,57%

Gef. „ 75,86 „ 9,53%

11 gr Ester (soviel erhielt man bei der obigen Reinigung) werden mit 60 cm³ Alkohol und 30 gr Kaliumhydroxyd 6 Stunden unter Rückfluss gekocht. Nachher wird das Gemisch mit Wasser versetzt und das sich abscheidende Öl in Äther aufgenommen. Die Destillation ergab 7 gr Carbinol (statt 7,7 gr), Sdp. 10 mm 95°, Smp. 63,5°. Der neutrale Phtalester des Carbinols bildet weisse prismatische Nadeln vom Smp. 80° und ist in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln leicht löslich. Die Gesamtausbeute an Carbinol aus 70 gr Camphol-säure-ester betrug 31 gr, das sind 55% der Theorie, während *Läuger* durch Reduktion des Phenylesters 59% erhalten hatte.



Camphol-brom-methan.

Darstellung des Bromids (III).

In einer zugeschmolzenen Glasröhre erhitzt man 30 gr reines Carbinol (Smp. 64°) mit 100 gr bei 0° mit Bromwasserstoff gesättigtem Eisessig 16 Stunden lang im siedenden Wasserbade. Nach dem Erkalten sind zwei Schichten vorhanden. Der Inhalt wird in Wasser gegossen und das sich absetzende, schwere Öl abgetrennt. Man nimmt in Äther auf und trocknet gut mit geglühtem Glaubersalz. Beim Verjagen des Äthers ist darauf zu achten, dass die Temperatur nicht über 60° steigt, ansonst sich das Bromid zersetzt. Die letzten Ätherzusätze jagt man am besten an der Saugpumpe ab, hierauf wird das Bromid im Vakuum destilliert. Unter 9 mm Druck gehen von 92—97° 40 gr farbloses, dünnflüssiges Öl über, Rohausbeute etwa 95%. Beim nochmaligen Destillieren erhält man 38 gr Bromid vom Sdp. 94—95° bei 9 mm Druck. Es bildet ein wasserhelles, dünnes Öl und besitzt einen etwas unangenehmen, starken Geruch. Es zersetzt sich leicht an Luft und Licht. Beim Destillieren unter Atmosphärendruck spaltet es fast vollständig Bromwasserstoff ab. Es muss eingeschmolzen und unter Lichtabschluss aufbewahrt werden.

0,3648 gr Subst. gaben 0,3110 gr AgBr

C₁₀H₁₉Br Ber. Br 36,53%

Gef. „ 36,28%

Einwirkung von Silberacetat auf Camphol-brom-methan.

15 gr Bromid, gelöst in 80 cm³ Eisessig, werden mit 14 gr fein pulverisiertem Silberacetat 12 Stunden auf der Maschine geschüttelt. Das Filtrat vom Silberbromid (es wird mit Äther nachgewaschen)

wird in ätherischer Lösung mit Sodalösung durchgeschüttelt. Die Destillation unter 9 mm Druck ergibt zwei Fraktionen. Die erste, Sdp. 48—80°, wovon die Hauptmenge bei 50° übergeht, beträgt 5,2 gr. Nach dem Destillieren über Natrium siedet der Körper bei 164° unter 742 mm Druck. Die Analyse stimmt auf einen Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{18}$.

0,1672 gr Subst. gaben 0,5317 gr CO_2 und 0,1972 gr H_2O

$C_{10}H_{18}$ Ber. C 86,87 H 13,04%

Gef. „ 86,76 „ 13,20%

Die zweite Fraktion, 6 gr, vom Sdp. 80—90°, besteht fast vollständig aus unverändertem Bromid.

Versuche, das Bromid mit Natrium-malonester oder Natriumacetessigester umzusetzen, verliefen resultatlos.

Camphol-brom-methan und Magnesium.

Zu 2,3 gr Magnesiumspänen in 40 cm³ abs. Äther tropft man nach dem Aktivieren mit etwas Äthylbromid 20 gr Camphol-brom-methan. Die Reaktion setzt gleich anfangs ein, der Äther kommt in lebhaftes Sieden. Etwas Magnesium bleibt am Ende unangegriffen zurück. Nach drei Stunden wird mit Eiswasser und verd. Schwefelsäure zersetzt, das abgeschiedene Öl in Äther gelöst und hierauf getrocknet. Es destillieren unter 9 mm Druck 1. von 46—48° 7,2 gr halogenfreies Öl, 2. von 49—160° 2,7 gr halogenhaltiges Öl, 3. von 161—176° 3,7 gr halogenfreies Öl. Die 1. Fraktion ist ein Gemisch von zwei Kohlenwasserstoffen; wie die Analyse ergab, besteht sie aus den Verbindungen $C_{10}H_{18}$ und $C_{10}H_{20}$.

Der gesättigte Kohlenwasserstoff wurde also normalerweise gebildet, daneben entstand aber auch der ungesättigte durch Bromwasserstoff-Abspaltung.

0,2146 gr Subst. gaben 0,6773 gr CO_2 und 0,2724 gr H_2O

0,1436 gr Subst. gaben 0,4523 gr CO_2 und 0,1771 gr H_2O

$C_{10}H_{18}$ Ber. C 86,87 H 13,04%

$C_{10}H_{20}$ Ber. „ 85,62 „ 14,38%

Gef. „ 86,10; 85,93 „ 13,88; 13,80%

Die 3. Fraktion Sdp. 161—176° ergibt nach der 3. Destillation 2,4 gr wasserhelles, dickes Öl vom Sdp. 177—178° bei 10 mm. Es riecht angenehm terpenartig. Die Analyse lieferte die Werte für $C_{20}H_{38}$, die Reaktion hatte also teilweise nach der Art der *Wurtz-Fittig*-schen stattgefunden, d. h. es ist ein dimolekularer Kohlenwasserstoff entstanden:



0,1565 gr Subst. gaben 0,4960 gr CO_2 und 0,1900 gr H_2O

$C_{20}H_{38}$ Ber. C 86,24 H 13,76%

Gef. „ 86,46 „ 13,58%

Camphol-methyl-anilin, $C_{10}H_{19} \cdot NH \cdot C_6H_5$

Man erhitzt 35 gr Camphol-brom-methan mit 30 gr Anilin im Rohr ca. 20 Stunden lang auf 150°. Nach dem Erkalten ist der braune Rohrinhalt ganz mit Krystallen durchsetzt. Man schüttelt ihn mit Wasser durch, löst das obenauf schwimmende Öl in Äther und trocknet. Bei der Destillation gehen unter 10 mm Druck nach einem Vorlauf von 45—150° 10 gr gelbes Öl bei 172—175° über. Der Vorlauf wird mit verd. Salzsäure behandelt, das zurückbleibende Öl wieder in Ätherlösung getrocknet und destilliert. Unter 9 mm Druck erhält man 14,6 gr dünnes Öl, Sdp. 9 mm 46—50° und 2 gr dickes Öl, Sdp. 9 mm 170—173°. Letzteres wird zusammen mit den obigen 10 gr nochmals im Vakuum destilliert. Die schwach gelbe, dicke Flüssigkeit vom Sdp. 173° unter 9 mm Druck erstarrt nach und nach in feinen drusigen Krystallen, Smp. 59°. Beim Verdunsten einer Petrolätherlösung blieben lange, haarförmige, durchsichtige Krystalle zurück. Die Base ist in allen gebräuchlichen organ. Lösungsmitteln leicht löslich; konz. Salzsäure gibt ein unbeständiges Chlorhydrat.

0,1592 gr Subst. gaben 0,4892 gr CO_2 und 0,1540 gr H_2O

$C_{16}H_{25}N$ Ber. C 83,05 H 10,89%
Gef. „ 82,95 „ 10,82%

Zur Darstellung des Chlorhydrats löst man die Base in abs. Äther und leitet langsam trockenes Salzsäuregas ein, wobei das Chlorhydrat in feinen, weissen Nadeln ausfällt. Smp. 156°, unter Zersetzung. Es löst sich in Wasser klar auf, fällt jedoch beim Erwärmen der Lösung auf ca. 50° der Hydrolyse anheim.

0,2741 gr Subst. gaben 13,2 cm^3 N_2 (18°, 739 mm)

$C_{16}H_{26}NCl$ Ber. N 5,23%
Gef. „ 5,40%

Nitrosamin des Camphol-methyl-anilins.

Man löst das Chlorhydrat in Wasser und gibt unter Rühren und Eiskühlung die berechnete Menge Natriumnitritlösung tropfenweise hinzu. Es fällt ein gelbes Öl von unangenehmem Geruch aus. Beim Versuch, es im Vakuum zu destillieren, zersetzt es sich. Es zeigt die *Liebermann'sche* Nitrosoreaktion.

Das Anilid ist isomer mit dem von *Läuger*¹⁾ bei der Reduktion des Camphol-säure-diphenylamidins erhaltenen 1,2,2,3-Tetramethyl-cyclopentan-monomethylanilin-1.

Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{18}$.

Sowohl bei der Zersetzung der Magnesiumverbindung (siehe oben) als auch bei der Einwirkung von Anilin, entstand jedesmal als Nebenprodukt ein leichtbewegliches, terpenartig riechendes Öl von niedrigem Sdp., 163—164° unter Atmosphärendruck, oder 46—50° unter 9 mm Druck. Der Körper ist ein Kohlenwasserstoff von der Zusammensetzung $C_{10}H_{18}$. Wir vermuteten sogleich, dass hier derselbe Kohlenwasserstoff entstanden sei, den schon *Briellmann*²⁾ vor einigen Jahren

¹⁾ *Rupe* und *Läuger*, *Helv.* **3**, 272 (1920).

²⁾ Diss. Basel 1921. Die Arbeit ist noch unveröffentlicht, wird aber nächstens publiziert werden.

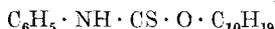
in unserm Laboratorium aus dem Camphol-carbinol durch Wasserabspaltung mit Zinkchlorid, oder noch besser mit syrupöser Phosphorsäure erhalten hatte.

0,1350 gr Subst. gaben 0,4294 gr CO₂ und 0,1592 gr H₂O
 0,1382 gr Subst. gaben 0,4387 gr CO₂ und 0,1627 gr H₂O
 C₁₀H₁₈ Ber. C 86,87 H 13,18%
 Gef. „ 86,78; 86,60 „ 13,11; 13,18%¹⁾

In der Tat konnten wir durch Addition von Bromwasserstoff an diesen Kohlenwasserstoff ein Bromid erhalten, welches mit Anilin dasselbe Anilid gab, das wir oben beschrieben haben. 20 gr des nach *Briellmann* dargestellten Kohlenwasserstoffes C₁₀H₁₈ wurden in 100 cm³ Eisessig gelöst und mit trockenem Bromwasserstoff unter Eiskühlung gesättigt. Man liess 2 Tage in der Kälte stehen, goss dann in Wasser, nahm das schwere Öl in Äther auf und trocknete mit geglühtem Magnesiumsulfat. Ausbeute 27 gr Bromid vom Sdp. 95—96° unter 10 mm. Durch Erhitzen des Bromides mit Anilin entstand ein Körper, dessen Chlorhydrat den Smp. 156° zeigte, während die freie Base bei 58,5° schmolz.

0,2513 gr Subst. gaben 13,4 cm³ N₂ (11°, 738 mm)
 C₁₆H₂₅N Ber. N 6,06%
 Gef. „ 6,14%

Phenyl-thio-urethanderivat des Camphol-carbinols,



15 gr Carbinol werden mit 15 gr Phenylsenföl 16 Stunden im Rohr auf 120—130° erhitzt. Nach dem Herausnehmen des erkalteten, dickflüssigen Rohrinhalts übergiesst man ihn mit 100 cm³ Benzol, wodurch ein flockiger Niederschlag gefällt wird. Er wiegt nach dem Trocknen 2,4 gr. Das Filtrat davon lässt man ca. 10 Tage an kühlem Orte stehen und erhält so eine etwas gelbliche Krystallmasse, die abgesogen 10,3 gr wiegt. Beide Portionen löst man in ca. 100 cm³ kochendem Benzin, filtriert und lässt langsam erkalten. Über Nacht scheiden sich feine, zu Büscheln vereinigte, silberglänzende Nadeln aus. Sie werden abfiltriert und aus 80-proz. Alkohol nochmals umkrystallisiert. Das Phenyl-thio-urethanderivat scheidet sich in Form von bis 3 cm langen glänzenden Nadeln ab und schmilzt bei 101°. Es ist in kaltem Benzol und Benzin schwer löslich, leicht dagegen in Äther, Alkohol, Chloroform, heissem Benzol und Benzin.

0,3046 gr Subst. gaben 13,7 cm³ N₂ (21°, 744 mm)
 0,2122 gr Subst. gaben 0,1749 gr BaSO₄
 C₁₇H₂₅ONS Ber. N 4,81 S 11,01%
 Gef. „ 4,98 „ 11,32%

Ester des Camphol-carbinols.

Die Ester wurden alle nach folgendem Verfahren dargestellt:

Man vermischt 1 Mol. Carbinol mit 1 Mol. Säurechlorid und gibt portionenweise 2 Mol. Pyridin hinzu, wobei unter starker Erwärmung Pyridinsalz ausfällt. Nach zweistündigem Erhitzen auf dem Wasserbad zersetzt man mit verdünnter Salzsäure, nimmt den Ester in Äther auf, schüttelt die Ätherlösung mehrmals mit verd. Salzsäure und zuletzt mit Soda durch. Der Äther wird getrocknet, der neue Ester ent-

¹⁾ Analysen aus der Arbeit von *Briellmann*.

weder unter vermindertem Drucke destilliert oder umkrystallisiert. Die Ausbeute beträgt 90—96% der Theorie¹⁾.

Auf diese Weise wurden erhalten:

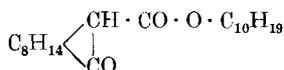
1. Das Acetat des Camphol-carbinols $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_9\text{H}_{17}$, mit 93% Ausbeute. Es ist eine farblose Flüssigkeit von starkem, angenehmem Geruch. Sdp. 101° unter 9 mm Druck.

0,0914 gr Subst. gaben 0,2430 gr CO_2 und 0,0914 gr H_2O
 $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_2$ Ber. C 72,67 H 11,19%
 Gef. „ 72,83 „ 11,19%

2. Der Propionsäure-ester $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_9\text{H}_{17}$ Ausbeute: 90%. Ist wie das Acetat eine dünne Flüssigkeit von sehr angenehmem Geruch und siedet unter 10 mm Druck bei 112°.

0,2390 gr Subst. gaben 0,6428 gr CO_2 und 0,2447 gr H_2O
 $\text{C}_{13}\text{H}_{24}\text{O}_2$ Ber. C 73,53 H 11,40%
 Gef. „ 73,37 „ 11,46%

3. Der Campho-carbonsäure-ester



ist ein krystalliner weisser Körper. Smp. 145°. In den gewöhnlichen Lösungsmitteln leicht löslich. Die alkoholische Lösung färbt sich auf Zusatz von Ferrichlorid grün bis violett.

0,1327 gr Subst. gaben 0,3665 gr CO_2 und 0,1209 gr H_2O
 $\text{C}_{21}\text{H}_{34}\text{O}_3$ Ber. C 75,40 H 10,25%
 Gef. „ 75,35 „ 10,20%

Das verwendete Campho-carbonsäure-chlorid stellte man nach *Staudinger*²⁾, vergleiche auch *Iselin*³⁾, aus Campho-carbonsäure und Thionyl-chlorid her.

4. Der Phenyllessigsäure-ester $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{O} \cdot \text{C}_{10}\text{H}_{19}$ bildet ein farbloses Öl von schwachem Geruch und siedet unter 12 mm Druck bei 191°.

0,1592 gr Subst. gaben 0,4601 gr CO_2 und 0,1342 gr H_2O
 $\text{C}_{18}\text{H}_{26}\text{O}_2$ Ber. C 78,78 H 9,56%
 Gef. „ 78,84 „ 9,44%

5. Der Hydrozimsäure-ester $\text{C}_8\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{O} \cdot \text{C}_{10}\text{H}_{19}$. Farb- und geruchloses Öl. Siedet bei 206° und 12 mm.

0,2036 gr Subst. gaben 0,5906 gr CO_2 und 0,1754 gr H_2O
 $\text{C}_{19}\text{H}_{28}\text{O}_2$ Ber. C 79,12 H 9,79%
 Gef. „ 79,14 „ 9,64%

6. Der Zimtsäure-ester $\text{C}_8\text{H}_5 \cdot \text{CH} = \text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{O} \cdot \text{C}_{10}\text{H}_{19}$ stellt ein dickes, fast geruchloses Öl dar. Er siedet unter 11 mm Druck bei 217°, unter 0,5 mm Druck bei 148°.

0,2561 gr Subst. gaben 0,7480 gr CO_2 und 0,2038 gr H_2O
 $\text{C}_{19}\text{H}_{26}\text{O}_2$ Ber. C 79,67 H 9,15%
 Gef. „ 79,56 „ 8,91%

7. Der p-Nitrobenzoesäure-ester $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C} \cdot \text{OO} \cdot \text{C}_{10}\text{H}_{19}$.

Krystallisiert in gelblichen Nadeln, Smp. 95°. Er ist mit Wasserdämpfen etwas flüchtig und verbreitet dabei einen intensiven Blütengeruch.

¹⁾ Die optische Untersuchung des Ester ist von Herrn *J. J. Perret* ausgeführt worden; darüber wird in der folgenden Abhandlung berichtet werden.

²⁾ *Staudinger*, B. 53, 1917 (1920).

³⁾ *E. Iselin*, Diss. Basel 1921.

8. p-Aminobenzoësäure-ester $\text{NH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{O} \cdot \text{C}_{10}\text{H}_{19}$. In einem Literkolben mit Rührvorrichtung werden 50 gr Eisenspäne mit 100 cm^3 Wasser und 15 cm^3 konz. Salzsäure übergossen. Nachdem die Wasserstoffentwicklung vorüber ist, gibt man unter Rühren und Erhitzen auf dem Wasserbade den gepulverten Nitroester (20 gr) langsam hinzu. Die Reduktion dauert $2\frac{1}{2}$ Stunden. Man macht mit Soda alkalisch und filtriert an der Saugpumpe ab. Der Rückstand, der aus Eisenfeilspänen, Eisenhydroxyd und Eisencarbonat, sowie eingeschlossenem Amidoester besteht, wird im Trockenschrank bei 130° getrocknet. Dem etwas klebrigen Pulver entzieht man durch Ausäthern im Soxhlet die Base, die nach dem Verjagen des Äthers im Vakuum destilliert wird. Sie siedet ohne Vorlauf bei $242\text{--}243^\circ$ und $13,5 \text{ mm}$ Druck und erstarrt bald zu einer wachsartigen Masse, die nicht umkrystallisierbar ist und sich in den meisten organischen Lösungsmitteln leicht löst. Ausbeute 17 gr = $94,5\%$ der Theorie. Zur Darstellung des Chlorhydrats löst man die Base in trockenem Äther und leitet solange Salzsäuregas ein, als noch eine Fällung stattfindet. Das pulvrige Chlorhydrat wird abgesogen und im Kaliexsiccator getrocknet. Es krystallisiert in feinen Nadelchen, schmilzt unscharf und unter Zersetzung bei $140\text{--}146^\circ$. Es ist recht unbeständig und verliert fortwährend Salzsäure, wobei aus dem Krystallpulver eine körnige Masse entsteht.

0,9552 gr Subst. gaben $16,5 \text{ cm}^3 \text{ N}_2$ (21° , 740 mm)

$\text{C}_{17}\text{H}_{25}\text{O}_2\text{N}$ Ber. N $5,09\%$
Gef. „ $5,11\%$

Der Aminoester ist eine schwache Base, Smp. 74° ; er lässt sich bei $13,5 \text{ mm}$ Druck unzersetzt destillieren und siedet bei $242\text{--}243^\circ$. Die pharmakologische Untersuchung¹⁾ ergab, dass dem Körper nur schwach anästhesierende Wirkung zukommt.

Campholsäure-methyl-keton.

Die Darstellung dieses Ketones geschah nach den Angaben von *Kloppenburg*²⁾, mit der kleinen Verbesserung, dass als Verdünnungsmittel Benzol genommen wurde. Die Ausbeuten an reinem Keton erreichen 90% der Theorie.

Dasselbe Keton lässt sich auch aus dem Campholsäurechlorid und Methyl-magnesiumjodid erhalten, doch sind die Ausbeuten weit weniger gut, als unter Verwendung von Zinkmethyl³⁾. Bei der Synthese des Ketons entsteht in kleiner Menge ein mit Wasserdampf nicht flüchtiger Körper vom Sdp. $200\text{--}215^\circ$ unter 11 mm Druck. Wir hatten im ganzen 18 gr davon erhalten. Nach längerem Stehen krystallisierten daraus schöne, weisse Tafeln, — 9 gr —, die Substanz liess sich aus verd. Alkohol umkrystallisieren und hatte den Smp. 67° .

0,1564 gr Subst. gaben $0,4496 \text{ gr CO}_2$ und $0,1556 \text{ gr H}_2\text{O}$

0,2042 gr Subst. gaben $0,5871 \text{ gr CO}_2$ und $0,2094 \text{ gr H}_2\text{O}$

0,2432 gr Subst. in $11,40 \text{ gr Benzol}$, Schmelzpunkts-depression = $0,3540^\circ$.

$(\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{O})_2$ Ber. C $78,37$ H $11,19\%$ Mol.-gew. 306
Gef. „ $78,41; 78,45$ „ $11,13; 11,48\%$ „ $307,4$

Die kleine Menge Substanz erlaubte keine weitere Untersuchung. Zweifellos ist noch eine Carbonylgruppe vorhanden, denn mit Phosphor-

¹⁾ Sie wurde in verdankenswerter Weise für uns von der *Gesellschaft für chemische Industrie in Basel* ausgeführt.

²⁾ *Rupe und Kloppenburg*, *Helv.* **2**, 366 (1919).

³⁾ Über die Versuchsanordnung siehe Diss. *Friedrich Fehlmann*, Basel 1923: „Über einige Derivate der d-Campholsäure.“

pentachlorid entsteht ein schön krystallisierendes Chlorid vom Smp. 117°. (Nadeln aus Alkohol.)

0,1792 gr Subst. gaben 0,0719 gr AgCl
 $C_{20}H_{33}OCl$ Ber. Cl 10,5% Gef. Cl 9,91%

Aus der Analyse lässt sich die Formel eines Dicumpholyls ($C_9H_{17} \cdot CO$)₂ feststellen. Ein Körper von dieser Zusammensetzung ist schon von *Guerbet*¹⁾ dargestellt worden, vom Smp. 90° und gelber Farbe. Mit unserm Körper ist er sicher nicht identisch.

Camphoyl-carbinol. Wir gewannen diesen sekundären Alkohol, indem wir das Campholsäure-methyl-ke-ton bromierten und das Bromid mit Kaliumacetat zum Camphoyl-carbinol-acetat umsetzten. Durch Verseifung dieses Esters entstand das Carbinol:

1. $C_9H_{17} \cdot CO \cdot CH_3 + Br_2 = HBr + C_9H_{17} \cdot CO \cdot CH_2 \cdot Br$
2. $C_9H_{17} \cdot CO \cdot CH_2Br + CH_3 \cdot COOK = KBr + C_9H_{17} \cdot CO \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$
3. $C_9H_{17} \cdot CO \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3 + H_2O = CH_3 \cdot COOH + C_9H_{17} \cdot CO \cdot CH_2OH$
Camphoyl-carbinol

*Campholacetyl-bromid*²⁾ $C_9H_{17} \cdot CO \cdot CH_2Br$

1. Bromierung des Campholsäure-methyl-ke-ton-s in Eisessig.

100 gr Keton werden in 400 cm³ Eisessig gelöst und unter Schütteln ziemlich rasch mit 92 gr Brom vermischt. Man beobachtet keine Reaktion; die Bromfarbe bleibt bestehen, bis sie nach ca. 1 Stunde plötzlich verschwindet³⁾, wobei sich der Kolbeninhalt auf 40° erwärmt und dann stark raucht. Damit ist die Bromierung fertig. Man giesst in 1 Liter Wasser und schüttelt durch. Nach längerem Stehen hat sich alles Bromid als schweres hellgelbes Öl abgesetzt. Es wird abgelassen und seine Ätherlösung zweimal mit Sodalösung, hierauf mit Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen mit geglühtem Glaubersalz bringt man das Produkt zur Destillation unter vermindertem Druck. Unter Benutzung eines 20 cm hohen *Raschig*'schen Fraktionieraufsatzes gewinnt man 21 gr Keton zurück vom Sdp. 12,5 mm 90—94°, ferner 103 gr Bromid vom Sdp. 136—144° und 8 gr höhersiedendes Produkt vom Sdp. 145—165°.

Im Kolben bleibt ein starker verkohlter Rückstand. Die Ausbeute an fast reinem Bromid beträgt 70% der Theorie, praktisch erhöht sich die Ausbeute beträchtlich, da man das zurückgewonnene Keton zur neuen Bromierung verwenden kann.

Durch nochmaliges Fraktionieren erhält man das Campholacetyl-bromid als ein farbloses Öl von aromatischem Geruch. Es wird nach gelindem Abkühlen bald krystallinisch und schmilzt bei 35°. Unter 12 mm Druck siedet es bei 138—142°. Es ist in allen organischen Lösungsmitteln leicht löslich. Auf der Haut bewirkt es ein brennendes Beissen.

¹⁾ B. 28, R. 376 (1895).

²⁾ Diese Bezeichnung ist nach „Phenacyl“ geformt.

³⁾ Vergleiche *Möhlau*, B. 15, 2464 (1882), Bromierung von Acetophenon.

Mit Wasserdampf ist es langsam und unzersetzt flüchtig. Es muss im Dunkeln und eingeschmolzen aufbewahrt werden, denn an Licht und Luft zersetzt es sich bald unter Verfärbung und Harzabscheidung.

0,4044 gr Subst. gaben 0,3071 gr AgBr

$C_{11}H_{18}OBr$	Ber. Br 32,35%
Gef. „	32,32%

2. Bromierung des Campholsäure-methyl-ketons in Schwefelkohlenstoff und Chloroform.

In eine Lösung von 60 gr Keton in 100 cm³ trockenem Chloroform oder Schwefelkohlenstoff tropft man unter Kühlung mit Eiswasser und beständigem Schütteln langsam 58 gr Brom. Jeder Tropfen verschwindet sofort und bald beginnt eine lebhaft Bromwasserstoffentwicklung, kühlt man nicht genug, so gerät das Lösungsmittel ins Sieden. Nach Zugabe der gesamten Brommenge wäscht man mit Wasser, dann mit Sodalösung und trocknet mit geglühtem Glaubersalz. Nach dem Verjagen des Lösungsmittels destilliert man das gelbbraune Öl im Vakuum und erhält unter 11 mm Druck 10 gr helles Öl von 92—104° (zur Hauptsache Keton), ca. 4 gr Zwischenfraktion von 105—136°, 56 gr grünlichgelbes Öl von 136—148°, sowie noch 5 gr gelbbraunes Öl, das von 149—164° überdestilliert und teilweise fest wird. Ein dunkler, harziger Rückstand verbleibt im Kölbchen. Die Rohausbeute beträgt 56 gr, d. s. 63—64% der berechneten Menge. Es gelingt erst nach mehrmaligem Destillieren, das Bromid farblos zu bekommen.

Das von 149—164° übergegangene, halb feste Produkt wird auf Ton gestrichen und abgepresst. Man erhält ein weisses Krystallpulver, Smp. 48°. Durch dreimaliges Umkrystallisieren aus verd. Alkohol wird der Smp. konstant, 52°. Die Analyse ergab den Wert für ein Dibromid $C_{11}H_{18}OBr_2$

0,1708 gr Subst. gaben 0,1978 gr AgBr

$C_{11}H_{18}OBr_2$	Ber. Br 49,08%
Gef. „	49,27%

Dieses Dibromid kann bequem in grösseren Mengen dargestellt werden durch weitere Bromierung des Monobromids, oder durch direkte zweifache Bromierung des Ketons in Schwefelkohlenstofflösung.

Campholacetyl-dibromid. 31 gr Bromid in 50 cm³ Schwefelkohlenstoff werden am Sonnenlicht so lange mit Brom versetzt, bis die Bromfarbe bestehen bleibt. Die Reaktion geht anfangs sehr stürmisch vor sich. Menge des verbrauchten Broms 22 gr. Das Lösungsmittel, sowie etwas Brom und Bromwasserstoff, werden durch Absaugen im Vakuum bei 60° entfernt. Man erhält 39 gr (ca. 95%) beim Erkalten schön krystallisierendes Dibromid. Aus 80-proz. Alkohol krystallisiert es in weissen Nadeln. Es ist in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln leicht löslich und kann unzersetzt im Vakuum destilliert werden. Sdp. 12 mm 164°, Smp. 52°.

Bei der direkten Bromierung des Ketons zum Dibromid verfährt man gleich, unter Anwendung von etwas mehr als 2 Mol. Brom.

Acetat des Camphoyl-carbinols. Man erhitzt ein Gemisch von 90 gr Campholacyl-bromid, 60 gr frisch geschmolzenem Kaliumacetat und 20 cm³ Eisessig 16 Stunden im Ölbad auf 140° und schüttelt gelegentlich um. Die braune Schmelze wird in Wasser gegossen, das abgeschiedene Öl in Äther gelöst, mit etwas Sodalösung gewaschen und getrocknet. Die Destillation unter 12 mm Druck liefert 15 gr Öl von 120—140° siedend, und 60 gr von 140—150° siedend, neben einem dicken braunen Rückstand von etwa 4 gr.

Die Rohausbeute beträgt 75 gr, das sind 91% der theoretisch berechneten. Durch Fraktionieren mit einem Aufsatz gewinnt man 65 gr (=79%) fast reines Acetat vom Sdp. 146° bei 12 mm Druck. Es ist ein dünnes, noch schwach halogenhaltiges Öl von angenehmem Geruch. Zur Analyse gelangte ein viermal im Vakuum destilliertes, halogenfreies Präparat.

0,1942 gr Subst. gaben 0,4921 gr CO₂ und 0,1698 gr H₂O

C₁₃H₂₂O₃ Ber. C 69,03 H 9,73%

Gef. „ 69,13 „ 9,78%

Camphoyl-carbinol. Zur Verseifung kocht man 60 gr Ester mit 200 cm³ Methylalkohol, der 1,5% Chlorwasserstoff enthält, ½ Stunde auf dem Wasserbade, destilliert den Methylalkohol ab und fällt das Camphoyl-carbinol mit Wasser aus. Es wird in Äther gelöst, getrocknet und unter vermindertem Druck destilliert, wobei man fast ohne Vorlauf 47 gr (=96%) eines dünnen Öls von schwachem Geruch gewinnt, das bei 123—125° und 12 mm Druck siedet. Das Rohprodukt ist gewöhnlich halogenhaltig. Die Reindarstellung des Ketoalkohols geschieht am bequemsten durch Verseifen des Benzoylestere mit methylalkoholischem Kali.

Benzoësäure-ester. Man löst 1 Mol. Camphoyl-carbinol in 2 Mol. Pyridin und gibt portionenweise 1 Mol. Benzoylchlorid unter Schütteln und Kühlen hinzu. Zur Vollendung der Veresterung erwärmt man noch 2 Stunden auf dem Wasserbade, giesst dann in verd. Salzsäure und rührt kräftig um. Das fest und krystallin gewordene Produkt nutsch man ab, wäscht mit verdünnter Salzsäure und saugt es trocken. Die Rohausbeute beträgt 95—97% der Theorie. Der Ester wird am besten aus verd. Alkohol umkrystallisiert und bildet grosse, durchsichtige Blättchen, die bei 82° schmelzen. Aus Ligroin krystallisiert er in drusig vereinigten feinen Blättchen. In Alkohol, Methylalkohol, Ligroin in der Kälte wenig löslich, in der Wärme leicht löslich. Kalt löslich in Aceton, Benzol, Äther, Chloroform, Eisessig.

0,2189 gr Subst. gaben 0,6002 gr CO₂ und 0,1627 gr H₂O

C₁₈H₂₄O₃ Ber. C 74,96 H 8,39%

Gef. „ 74,77 „ 8,32%

Zur Verseifung wird der Benzoësäure-ester mit dem fünffachen Gewicht 10-proz. methylalkoholischen Kalis ¼ Stunde auf dem Wasserbad gekocht, wobei schon nach kurzer Zeit reichlich Kaliumbenzoat ausfällt. Man verdünnt mit Wasser, nimmt den Ketoalkohol in Äther auf und wäscht mit Wasser. Nach dem Trocknen wird unter vermindertem Druck destilliert. Der reine Alkohol siedet ohne Vorlauf bei 123° und 11 mm Druck; er bildet ein farbloses, schwach riechendes Öl, gibt mit Calciumchlorid unter

Erwärmung eine Doppelverbindung, die sich jedoch nicht gut zur Reinigung des Alkohols eignet, da sie nicht quantitativ entsteht. Das Camphoyl-carbinol ist mit Wasserdampf leicht flüchtig.

0,1426 gr Subst. gaben 0,3753 gr CO₂ und 0,1383 gr H₂O

C₁₁H₂₀O Ber. C 71,74 H 10,87%

Gef. „ 71,80 „ 10,05%

Phenyl-essigsäure-ester. C₉H₁₇ · CO · CH₂ · O · CO · CH₂ · C₆H₅. Gelbliches, fast geruchloses Öl. Sdp. 12 mm 224°.

0,1422 gr Subst. gaben 0,3940 gr CO₂ und 0,1108 gr H₂O

C₁₉H₂₆O₃ Ber. C 75,49 H 8,62%

Gef. „ 75,59 „ 8,72%

Es gelang uns nicht, ein Semicarbazon des Ketoalkohols zu erhalten, ebenso nicht des Benzoylderivates.

Einwirkung von Natriumamalgam und Aluminiumamalgam auf Camphoyl-carbinol.

1. Mit Natriumamalgam.

16 gr reines Camphoyl-carbinol werden mit 100 gr 4-proz. Natriumamalgam in 400 cm³ abs. Alkohol über Nacht auf dem Wasserbad gekocht. Dann wird schwach angesäuert und der Alkohol abdestilliert. Der Rückstand wird vom Quecksilber abgegossen, mit Äther durchgeschüttelt, die Ätherlösung abgetrennt und mit geglühtem Glaubersalz getrocknet. Bei der Destillation erhält man: 13 gr helles Öl vom Sdp. 94—104° unter 12—15 mm Druck und 0,6 gr dickflüssiges Produkt, das zwischen 135 und 145° unter 12,5 mm Druck übergeht.

Die Hauptfraktion, die bei nochmaliger Destillation unter 12,5 mm Druck bei 94—96° überging, erwies sich als vollkommen identisch mit dem Camphol-methyl-ke-ton. Das Semicarbazon schmolz bei 228°, beim Mischen mit dem früher dargestellten Semicarbazon trat keine Schmelzpunkterniedrigung ein.

0,1537 gr Subst. gaben 25,5 cm³ N₂ (15°, 743 mm)

C₁₂H₂₃ON₃ Ber. N 18,76%

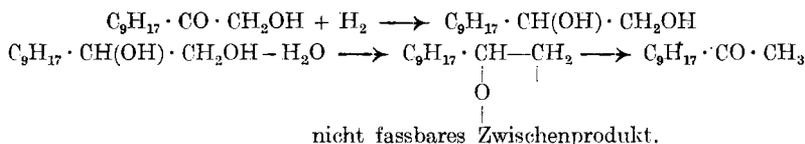
Gef. „ 18,89%

2. Mit Aluminiumamalgam.

Ein Gemisch von 20 gr Camphoyl-carbinol, 30 gr Aluminiumamalgam und 300 cm³ Äther wird innerhalb 4 Stunden portionenweise mit 30 gr Wasser versetzt. Der Äther bleibt 4—5 Stunden lang im Sieden. Dann versetzt man mit viel Äther, schüttelt um, lässt absitzen und dekantiert ab; diese Operation wird viermal wiederholt, dann saugt man den Rückstand ab, vereinigt die Lösungen und destilliert den Äther weg. Vom zurückbleibenden Öl gewinnt man durch Destillation unter 11 mm Druck 1. 10,3 gr, Sdp. 90—100° (Hauptmenge bei 92°), 2. 4,6 gr, Sdp. 100—130° (Hauptmenge bei 123°), 3. 0,8 gr, Sdp. 130—150° (Hauptmenge bei 146°). Auch dieses Mal bestand die erste Fraktion fast ganz aus Camphol-methyl-ke-ton, Smp. des Semicarbazons 227°. Fraktion 2 war meist unveränderter Ketoalkohol (nachgewiesen durch den bei 82° schmelzenden Benzoylester). Der

hochsiedende Teil bestand hier, wie im ersten Falle, vielleicht aus dem Glykol.

Die Tatsache, dass bei diesen Reduktionen aus dem Ketoalkohol das Keton entstand, scheint uns recht interessant zu sein. Sucht man nach einer Erklärung für diese Erscheinung, so wird man zweifellos die Bildung des Glykols $C_9H_{17} \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot OH$ als Zwischenprodukt annehmen müssen. Aus den schönen Untersuchungen von *Meerwein*¹⁾ über die Pinakolinumlagerung geht hervor, dass bei dieser sonderbaren Reaktion unter Wasseraustritt tatsächlich eine intramolekulare Atomumlagerung stattfindet und dass ferner die Wasserabspaltung der Umlagerung vorangeht. Auf unsern Fall übertragen, würde sich die Bildung des Methylketons in folgender Weise formulieren lassen²⁾.



Campholacetyl-dibromid und alkoholisches Kali.

15 gr Campholacetyl-dibromid werden in 100 cm³ 20-proz. methylalkoholischem Kali $\frac{1}{2}$ Stunde auf dem Wasserbad erwärmt. Gleich zu Anfang scheidet sich Kaliumbromid ab. Die gelbe Flüssigkeit giesst man in Wasser und trocknet mit geglühtem Glaubersalz. Der Äther wird verjagt und der gelbe Rückstand im Vakuum destilliert, wobei man 4 gr gelbliches Öl erhält, das ohne Vorlauf bei 127—132° und 12 mm Druck siedet. Gelbbrauner Rückstand. Nach mehrfachem Destillieren wurde ein schwach gelbgefärbtes, unangenehm riechendes Öl erhalten, vom Sdp. 12 mm, 128—130°.

0,1300 gr Subst. gaben 0,3278 gr CO₂ und 0,1216 gr H₂O

0,1384 gr Subst. gaben 0,3454 gr CO₂ und 0,1280 gr H₂O

C₁₃H₂₄O₃ Ber. C 68,42 H 10,53%

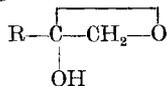
Gef. „ 68,78; 68,07 „ 10,47; 10,35%

Der Analyse nach dürfte hier das Dimethoxyderivat $C_9H_{17} \cdot CO \cdot CH(OCH_3)_2$ vorliegen.

Der Körper reduziert *Fehling'sche* Lösung beim Erwärmen, ebenso alkalische Silberoxydlösung. Er liefert ein Semicarbazon vom Smp. 181°.

¹⁾ A. **396**, 200 (1913).

²⁾ Schon vor längerer Zeit fand *Kling*, Ann. Chim. Phys. [8] **5**, 471 (1905), C. **1905** II, 116, 754, dass bei der Reduktion von Benzoyl-carbinol $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2OH$ und der analog gebauten aliphatischen Ketoalkohole mit Aluminiumamalgam neben Glykol $C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot OH$ auch Phenylmethylcarbinol $C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CH_3$ oder die entsprechenden aliphatischen Carbinole entstehen. *Kling* meint, dass diese Ketoalkohole in wässriger Lösung die Formel



besitzen und will mit ihr die Bildung der —CH₃-Gruppe bei der Reduktion erklären. Da Camphoyl-carbinol in Wasser unlöslich ist, so kommt eine derartige Auffassung, wie uns scheint, nicht mehr in Betracht.

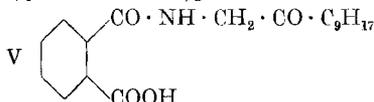
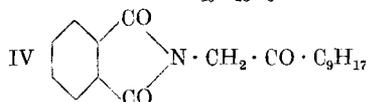
Campholacyl-phtalimid (IV).

Die ersten Versuche, das Amin darzustellen, wurden nach dem Verfahren von *Hahn*¹⁾ vorgenommen, indem man das Bromid sich an Hexamethylen-tetramin anlagern liess. Es wurde aber nur das bromwasserstoffsäure Salz des Urotropins erhalten. Bessern Erfolg hatten wir nach dem Verfahren von *Gabriel*.

Man lässt 50 gr Campholacyl-bromid mit 40 gr Phtalimidkalium in 300 cm³ abs. Alkohol 10 Stunden unter Rückfluss kochen. Beim Versetzen des abgekühlten Reaktionsgemisches mit Wasser scheidet sich eine Menge blättriger Krystalle ab, sie werden abgesogen, längere Zeit mit warmer Sodalösung zur Entfernung von Phtalimid und Phtalaminsäure digeriert, abfiltriert und aus 80-proz. Alkohol umkrystallisiert. Man erhält das Produkt als glänzende, schwach gelbliche Blättchen, die bei 98 bis 99° schmelzen. Ausbeute: über 80 %.

0,1259 gr Subst. gaben 5,0 cm³ N₂ (21°, 740 mm)

C₁₉H₂₃O₃N Ber. N 4,47% Gef. N 4,38%



Durch Lösen in wenig mehr, als der berechneten Menge methylalkoholischem Kali, Verdünnen mit Wasser und Fällen mit Salzsäure entsteht die N-substituierte Phtalaminsäure (V), die aus Alkohol in feinen Nadeln krystallisiert und bei 143° unter Zersetzung schmilzt.

0,1999 gr Subst. gaben 0,5052 gr CO₂ und 0,1360 gr H₂O

C₁₉H₂₅O₄N Ber. C 68,88 H 7,55%

Gef. „ 68,93 „ 7,61%

Zur Gewinnung des Campholacylamin-chlorhydrats C₉H₁₇ · CO · CH₂ · NH₂, HCl verseift man die N-Campholacyl-phtalaminsäure durch zweistündiges Kochen mit der 10-fachen Menge 20-proz. Salzsäure. Beim Abkühlen scheidet sich viel Phtalsäure und etwas N-substituiertes Phtalimid ab, dessen Menge etwa 5% beträgt. Das saure Filtrat dampft man auf 100—50 cm³ ein, kühlt ab und filtriert von wenig Phtalsäure ab; dann wird auf dem Wasserbad zur Trockene verdampft. Man erhält das Chlorhydrat der gesuchten Base in einer Ausbeute von ca. 90% als weisses sandiges Pulver. Es schmilzt roh bei 229° unter Zersetzung, löst sich leicht in Alkohol und Wasser. Aus Alkohol wird es durch Äther als durchsichtige, gallertartige Masse gefällt.

Die Analyse des Rohproduktes gab einen etwas zu niedrigen Chlorgehalt; dies rührt von einer beim Eindampfen stattgefundenen Zersetzung her.

0,2648 gr Subst. gaben 0,1616 gr AgCl

C₁₉H₂₂ONCl Ber. Cl 16,17% Gef. Cl 14,93%

Zur Darstellung der freien Base, Campholacylamin, überschichtet man die wässrige Lösung des Chlorhydrats mit Äther und gibt ein

¹⁾ B. 44, 1542 (1911).

Achtel der theoret. notwendigen Menge verdünnter Natronlauge unter Schütteln langsam hinzu. Die Ätherlösung trocknet man mit trockenem Natriumsulfat und destilliert hierauf die Base unter vermindertem Druck. Man gewinnt nur etwa die Hälfte der zu erwartenden Menge an freier Base, der Rückstand ist ein zähes, gelbes, nicht destillierbares Öl. Campholacylamin siedet bei 128° unter 12,5 mm Druck, bildet ein helles, stark basisch riechendes Öl, das sich an der Luft bald gelb färbt. Ein Tropfen auf ein Uhrglas gebracht, verwandelt sich binnen 24 Stunden in ein zähes, gelbes Öl, das nicht krystallisiert.

Der Destillationsrückstand, in dem wir das durch Kondensation entstandene Pyrazinderivat vermuteten, konnte nicht destilliert werden und wollte auch nicht krystallisieren. Mit alkoholischer Pikrinsäure entstand kein Pikrat.

Als wir das Chlorhydrat des Campholacylamins, in Wasser gelöst, mit Natriumnitrit versetzten, begann alsbald eine lebhaft Stickstoffentwicklung, die Reaktion wurde durch Erwärmen zu Ende geführt. Das auf solche Weise erhaltene, hellgelbe Öl wurde in Pyridin mit Benzoylchlorid geschüttelt. Es entstand quantitativ der Benzylester des Camphoyl-carbinols vom Smp. 82°.

Phenyl-thioharnstoff, $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot C_6H_5$. Beim Vermischen von gleichen Mol. Campholacylamin und Phenyl-senföl steigt die Temperatur auf 115°. Krystallisiert man die nach längerem Stehen fest gewordene Masse aus verdünntem Alkohol um, so erhält man glänzende, weisse Blättchen, welche unter Zersetzung bei 105° schmelzen.

0,2111 gr Subst. gaben 0,5259 gr CO_2 und 0,1598 gr H_2O

0,1156 gr Subst. gaben 9,40 cm^3 N_2 (22°, 736 mm)

$C_{18}H_{28}ON_2S$ Ber. C 67,88 H 8,23 N 8,80%

Gef. „ 67,96 „ 8,47 „ 8,87%

Campholacyl-methylamin, $C_9H_{17} \cdot CO \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CH_3$.

Die Umsetzung von 1 Mol. Campholacyl-bromid mit 2 Mol. 33-proz. alkoholischem Methylamin erfolgt schon in der Kälte. Beim Zusammengeben der beiden Agentien scheiden sich bald Krystalle von Methylamin-bromhydrat ab, und nach 24 Stunden ist der ganze Inhalt im Kolben davon durchsetzt. Man filtriert ab, gibt verdünnte Salzsäure hinzu, schüttelt durch und entfernt etwas ungelöstes Öl durch Ausäthern. Aus der salzsauren Lösung macht man mit Natronlauge die Basen frei, trocknet ihre Ätherlösung mit Pottasche und destilliert im Vakuum. Die Campholacyl-methylaminbase siedet bei 123° unter 11 mm Druck ohne jeden Vorlauf. Sie bildet ein hellgelbes Öl von starkem Geruch nach Pyridin und Campher. Die Ausbeute beträgt nur etwa 60%. Zur Überführung in das Chlorhydrat leitet man in die ätherische Lösung der Base kurze Zeit trockenes Salzsäuregas ein. Man filtriert den weissen pulvrigen Niederschlag ab und wäscht ihn mit trockenem Äther. Das Chlorhydrat ist unlöslich in Äther und Chloroform; aus der wässrigen Lösung fällt Ammoniak die freie Base.

0,2694 gr Subst. gaben 0,1660 gr AgCl

$C_{12}H_{24}ONCl$ Ber. Cl 15,20% Gef. Cl 15,24%

Der Destillationsrückstand wird in Äther gelöst und mit trockenem Salzsäuregas behandelt. Man erhält einen pulvrigen Niederschlag

in einer Ausbeute von ca. 15%. Er löst sich zum grössten Teil in Chloroform und fällt auf Zusatz von wenig Äther langsam in feinen, glänzenden Blättchen wieder aus. Sie werden abfiltriert, nochmals gelöst und gefällt und dann mit Äther gewaschen. Das Chlorhydrat schmilzt bei 199^o, ist in Wasser, Chloroform, Benzol und Alkohol leicht löslich, in Äther und Benzin unlöslich. Die wässrige Lösung hydrolysiert sich beim Erwärmen nicht; Ammoniak fällt die freie sekundäre Base, das Di-Campholacyl-methylamin ($C_9H_{17} \cdot CO \cdot CH_2)_2N \cdot CH_3$, als helles Öl, das stark basisch riecht.

0,3342 gr Subst. gaben 10,45 cm³ N₂ (16^o, 743 mm)

$C_{23}H_{42}O_2N \cdot Cl$ Ber. N 3,50% Gef. N 3,57%

Phenyl-thioharnstoff. Er entsteht durch einfaches Erwärmen des Campholacyl-methylamins mit der berechneten Menge Phenylsenföf. Weisse, glänzende Bättchen aus verdünntem Alkohol, die bei 147^o schmelzen.

0,1130 gr Subst. gaben 8,8 cm³ N₂ (22^o, 736 mm)

$C_{19}H_{28}ON_2S$ Ber. N 8,43% Gef. N 8,47%

Di-campholacyl-anilin, ($C_9H_{17} \cdot CO \cdot CH_2)_2N \cdot C_6H_5$

Beim Erhitzen von 1 Mol. Campholacyl-bromid mit 2 Molen Anilin während 14 Stunden auf 100^o scheidet sich viel Anilin-bromhydrat aus der braun gewordenen Flüssigkeit ab. Dem Filtrat fügt man Eisessig und nachher etwas Wasser und verdünnte Salzsäure zu. Bald fallen feine gelbe Nadelchen aus, die abgesogen und aus verd. Eisessig umkrystallisiert werden. Der reine Körper schmilzt bei 212^o, er ist in Säuren unlöslich. Die Analyse lieferte die Werte für ein doppelt substituiertes Anilid.

0,2012 gr Subst. gaben 0,5862 gr CO₂ und 0,1829 gr H₂O

0,2040 gr Subst. gaben 6,2 cm³ N₂ (22^o, 734 mm)

$C_{28}H_{43}O_2N$ Ber. C 79,00 H 10,14 N 3,29%

Gef. „ 79,11 „ 10,12 „ 3,31%

Aus dem essigsäuren Filtrat der tertiären Base fällt Natronlauge ein Gemisch von Anilin und einer andern Base, vermutlich Campholacyl-anilin $C_9H_{17} \cdot CO \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_6H_5$. Beim Versuche, diesen Körper zu destillieren, zersetzte er sich.

Campholacyl-trimethyl-ammoniumbromid.

$[C_9H_{17} \cdot CO \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_3]Br$

10 gr Campholacyl-bromid werden mit 10 gr einer 33-proz. alkoholischen Lösung von Trimethylamin im verschlossenen Gefäss 3 Stunden lang auf 100^o gehalten. Aus der erkalteten Lösung, die dick mit Krystallen durchsetzt ist, fällt man das Additionsprodukt mit trockenem Äther vollständig aus. Das abgesogene Produkt wiegt 12 gr. Die Reinigung geschieht durch Lösen in Chloroform, Filtrieren und Fällen mit trockenem Äther. Um den Körper schön krystallisiert zu erhalten, gibt man der warmen Lösung nur wenig Äther zu. Beim Abkühlen scheidet sich das quaternäre Bromid in derben, durchsichtigen Krystallen ab. Sie werden

zur Entfernung des Chloroforms mit abs. Äther ausgekocht und nachher im Exsikkator getrocknet. Das Campholacetyl-trimethyl-ammoniumbromid schmilzt nach Erweichen bei 230° (Zersetzung). In Wasser, Alkohol, Aceton, Benzol und Chloroform ist es leicht, in abs. Äther und Benzin nicht löslich. Es ist geruchlos und beständig.

0,1859 gr Subst. gaben 7,5 cm³ N₂ (14°, 742 mm)

0,3195 gr Subst. gaben 0,1976 gr AgBr

C₁₄H₂₈ONBr Ber. N 4,57 Br 26,14%
Gef. „ 4,61 „ 26,30%

Campholacetyl-pyridiniumbromid, [C₉H₁₇ · CO · CH₂ · NC₅H₅]₂Br. Durch längeres Stehenlassen oder kurzes Erhitzen von Campholacetyl-bromid und Pyridin entsteht in quantitativer Ausbeute das Anlagerungsprodukt. Es wird durch Waschen mit Äther gereinigt und bildet ein schön krystallisiertes weisses Pulver, das in Wasser und Alkohol spielend löslich ist. Aus der alkoholischen Lösung fällt Äther den Körper in farblosen Blättchen aus, die bei 214° schmelzen. Sie sind in Äther und Benzin unlöslich, an der Luft bräunen sie sich.

0,3274 gr Subst. gaben 0,1904 gr AgBr

C₁₆H₂₄ONBr Ber. Br 24,53% Gef. Br 24,75%

Aus der wässrigen Lösung des Salzes wird auf Zusatz von Ammoniak und Soda nichts, auf Zusatz von Natronlauge ein goldgelber fein krystallisierter Niederschlag abgeschieden. Er stellt wahrscheinlich die freie Pyridiniumbase dar. Wir haben sie nicht weiter gereinigt und untersucht. Sie ist in Wasser mit gelber Farbe etwas löslich, leicht löst sie sich in fast allen organischen Lösungsmitteln. Aus der trockenen Ätherlösung wird durch Bromwasserstoffgas wieder das Bromid vom Smp. 214° gefällt. Die freie Base ist ziemlich unbeständig; nach 14 Tagen war sie vollständig zu einer dunkelbraunen, nach Pyridin riechenden Schmiere zersetzt.

Einwirkung von Magnesium auf Campholacetyl-bromid.

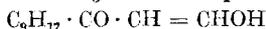
20 gr Bromid wurden tropfenweise zu 2,0 gr Magnesiumspänen in 25 cm³ abs. Äther gegeben. Das Metall wurde lebhaft angegriffen; von Zeit zu Zeit musste gekühlt werden. Nach ½ Stunde war die Reaktion zur Hauptsache beendet, 0,25 gr Magnesium blieben ungelöst. Die klare, gelbliche Flüssigkeit goss man auf Eis und verd. Schwefelsäure, nahm das abgeschiedene Öl in noch mehr Äther auf, trocknete mit Natriumsulfat und destillierte unter 11 mm Druck. Es destillierten dabei von 85—95°: 3,6 gr, von 95—180°: 2,2 gr und von 180—214°: 4,3 gr. Der braune Rückstand wog etwa 4 gr. Das Destillat 85—95° war halogenfrei, gab das Semicarbazon vom Smp. 227°, war demnach Keton. Die Zwischenfraktion enthält Halogen. Aus der 3. Fraktion war auch durch ganz langsame Destillation nichts Einheitliches zu fassen; aus einem Destillat von 200 bis 212° schieden sich nach einigem Stehen Krystalle ab, die abgepresst und zweimal aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert, bei 82° schmolzen. Dieses Kondensationsprodukt konnte man bei einem späteren Versuch nicht mehr isolieren; die Menge reichte nur zur Analyse aus.

0,1921 gr Subst. gaben 0,5598 gr CO₂ und 0,1970 gr H₂O

C₂₃H₄₀O₂ Ber. C 79,30 H 11,50%
Gef. „ 79,50 „ 11,48%

Dieser Versuch zeigt, dass das Bromid nur in untergeordneter Menge ein normales Grignard-Salz liefert, da nur sehr wenig Keton bei der Zersetzung mit Wasser gewonnen wurde. Wir vermuteten, dass bei der Einwirkung von Alkyl-magnesium-halogeniden auf das Bromid neue Kohlenwasserstoffe nach einer *Würtz-Fittig*-Reaktion entstehen könnten. Allein beim Zusammenbringen mit Äthyl-magnesiumbromid war in der Kälte nur eine sehr schwache Reaktion zu beobachten. Neben Camphol-methyl-keton und unverändertem Bromid wurde nur eine kleine Menge eines Gemisches hochsiedender Kohlenwasserstoffe erhalten, in denen zweifellos der gewünschte Körper nicht zu suchen war.

Oxymethylenverbindung des Camphol-methyl-ketons.



50 gr Camphol-methyl-keton, in 200 cm³ abs. Äther gelöst, werden in einen Dreihalskolben (mit Rührvorrichtung, Tropftrichter und Rückflusskühler) gebracht und mit 30 gr trockenem Natriumäthylat vermischt. Dann tropft man unter Rühren innert 30 Minuten 50 gr Amylformiat zu, wobei der Äther in leichtes Sieden gerät. Man rührt noch eine Stunde weiter; etwas unverbrauchtes Natriumäthylat bleibt am Boden sitzen, sonst ist die etwas gelb gefärbte Lösung klar. Der Kolbeninhalt wird mit 400 cm³ Wasser gut geschüttelt; die wässrige Lösung äthert man dreimal aus, macht sie dann mit verdünnter Salzsäure schwach sauer, nimmt die ausfallende flüssige Oxymethylenverbindung in Äther auf, trocknet mit geglühtem Natriumsulfat und destilliert sie nach dem Verdampfen des Äthers unter 12,5 mm Druck. Nach einem Vorlauf von 3 gr erhält man 42 gr Öl vom Sdp. 121—124°. Die Ausbeute beträgt fast 75%; sie kann wahrscheinlich noch erhöht werden, denn der vorliegende Versuch ist der einzige, den wir ausführten.

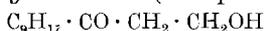
Zur Analyse gelangte ein dreimal destilliertes Produkt, das bei 122—123° und 12,5 mm Druck sott.

0,1830 gr Subst. gaben 0,4925 gr CO₂ und 0,1678 gr H₂O

C₁₂H₂₀O₂ Ber. C 73,47 H 10,20%
 Gef. „ 73,41 „ 10,26%

Die reine Oxymethylenverbindung ist ein farbloses Öl von schwachem Geruch, leicht löslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln und in Alkalien. Eine alkoholische Lösung färbt sich mit Ferrichlorid blutrot, dann fällt langsam ziegelrotes Ferrisalz aus. Das Kupfersalz wird erhalten durch Zusammenbringen einer alkoholischen Lösung mit Kupferacetat. Es fällt zuerst ein dunkelgrünes Öl, das beim Anreiben bald krystallinisch wird. Das Kupfersalz ist in allen organischen Lösungsmitteln leicht löslich, fast unlöslich in Wasser. Aus der vorsichtig verdünnten, alkoholischen Lösung krystallisiert es in schönen, grünblauen Nadelchen. Beim Aufbewahren backen sie zusammen und verlieren die glänzende Beschaffenheit, indem sie in ein mattes grau-grünes Pulver übergehen.

Camphol-äthyl-alkohol. (Campholacyl-carbinol).



Eine Lösung von 38 gr Oxymethylen-camphol-methyl-keton in 250 cm³ 65-proz. Alkohol, versetzt mit 50 gr Nickelkatalysator, wurde unter Einleiten von Wasserstoff geschüttelt. In 5 Stunden wurden 3200 cm³ Wasserstoff aufgenommen = 75% der Theorie (4350 cm³). Vom Katalysator wurde abfiltriert und dieser mit Alkohol, dann mit Äther gut nachgewaschen. Nach dem Verjagen des Alkohols mit Wasserdampf wurde mit Wasser versetzt und das ausgeschiedene Öl

in Äther aufgenommen. Die durch kleine Mengen Nickelsalz grün gefärbte Lösung wurde zuerst mit verdünnter Salzsäure geschüttelt, dann zur Entfernung von nichtreduzierter Oxymethylenverbindung mit verdünnter Natronlauge. Die Destillation unter 12,5 mm Druck ergab: 6,3 gr Öl vom Sdp. 90—136° und 23,8 gr vom Sdp. 136—147°, wovon die Hauptmenge bei 145° überging. Durch Fraktionieren gewann man aus der Hauptmenge 20 gr etwas dickliches Öl vom Sdp. 146—148° bei 13 mm Druck. Der Vorlauf wurde nicht untersucht.

0,1125 gr Subst. gaben 0,3001 gr CO₂ und 0,1124 gr H₂O

C₁₂H₂₂O₂ Ber. C 72,67 H 11,19%
 Gef. „ 72,78 „ 11,18%

Basel, Anstalt für Organische Chemie.

**Über optisch aktive Ester des Camphoyl-carbinols und des
 Camphol-äthyl-alkoholes
 von H. Rupe und J. Perret.**

(19. XII. 25.)

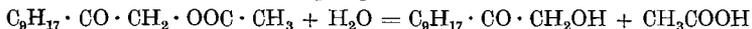
Campholacetyl-bromid.

Der Körper ist schon von *Fehmann*¹⁾ dargestellt worden durch Bromieren des Camphol-methyl-ketons in Eisessiglösung. Durch eine Verbesserung des Verfahrens gelang es uns jetzt, das Bromid in fester Form zu erhalten: Wir fraktionierten das rohe Bromid im Vakuum mit Kolonne sorgfältig zweimal und wuschen im Scheidetrichter im Äther mit verdünnter Sodalösung, wobei sich die dunkle ätherische Lösung sofort entfärbte. Hierauf wurde mit Wasser gut gewaschen, getrocknet, der Äther bis zu etwa 150 cm³ vorsichtig abdestilliert und der Rest in einer Saugflasche mit Kapillare im Vakuum abgetrieben. Aus dem zurückbleibenden, hellgelben Öl krystallisiert das Bromid nach längerer Zeit in farblosen, 2—3 cm grossen quadratischen Tafeln vom Smp. 35°.

Polarisation (in Benzol).

		C	D	E _{Hg}	F
Rohr = 1 dm . . .	α_λ	4,50	5,77	6,91	9,31
p = 10%					
$d_4^{20} = 0,9055$. .	$[\alpha]_\lambda^{20}$	49,74	63,77	76,36	102,80

Camphoyl-carbinol.



Zur Polarisation wurde ein Präparat verwendet, welches aus dem Acetat durch Kochen mit 2-proz. methylalkoholischer Salzsäure

¹⁾ *Rupe* und *Fehmann*, siehe die vorhergehende Mitteilung, S. 87.

gewonnen worden war. Das im Vakuum fraktionierte, über den Benzoyl-ester gereinigte und wieder verseifte Carbinol ist ein farbloses, schwach terpenartig riechendes Öl vom Sdp. 11 mm 123°.

Polarisation.

		C	D	E _{Hg}	F
Rohr = 0,5 dm . .	α_λ	34,50	43,59	51,55	67,18
$d_4^{20} = 1,0002$. .	$[\alpha]_\lambda^{20}$	68,98	87,16	103,07	134,33

Acetat des Camphoyl-carbinols.

Dieser Ester ist von *Fehmann*¹⁾ durch Einwirkung von Kaliumacetat auf das Campholacyl-bromid erhalten worden. Wir haben es jetzt nach der Pyridinmethode dargestellt, aus einem ganz reinen Carbinol, das durch Verseifung des Benzoësäure-esters gewonnen worden war. Farbloses Öl, Sdp. 142°, 10 mm.

Polarisation.

		C	D	E _{Hg}	F
Rohr = 0,5 dm . .	α_λ	25,92	32,45	38,12	48,91
$d_4^{20} = 1,0256$. .	$[\alpha]_\lambda^{20}$	50,55	63,28	74,34	95,37

Benzylester des Camphoyl-carbinols.

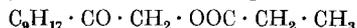


Er entsteht quantitativ beim Benzoylieren des reinen Carbinols in Pyridin. Smp. 82°.

Polarisation (Benzollösung).

		C	D	E _{Hg}	F
Rohr = 1 dm . . .	α_λ	2,76	3,43	3,95	4,84
p = 10 % $d_4^{20} = 0,8948$. .	$[\alpha]_\lambda^{20}$	30,87	38,33	44,12	54,11

Propionsäure-ester des Camphoyl-carbinols.



Wurde nach der Pyridinmethode dargestellt. Farbloses, fast geruchloses, leicht bewegliches Öl. Sdp. 11 mm, 157°.

0,1292 gr Subst. gaben 0,3316 gr CO₂ und 0,1167 gr H₂O

0,1552 gr Subst. gaben 0,3975 gr CO₂ und 0,1391 gr H₂O

0,1925 gr Subst. gaben 0,4946 gr CO₂ und 0,1719 gr H₂O

C₁₄H₂₄O₃ Ber. C 69,95 H 10,07%

Gef. „ 70,00; 69,87; 70,09 „ 10,11; 10,03; 9,99%

¹⁾ A. a. O. S. 87.

Polarisation.

		C	D	E _{Hg}	F
Rohr = 0,5 dm .	α_λ	25,24	31,62	37,15	47,53
$d_4^{20} = 1,0155$. .	$[\alpha]_\lambda^{20}$	49,71	62,28	73,16	93,60

n. Buttersäure-ester des Camphoyl-carbinols.



Dargestellt nach der Pyridinmethode. Farbloses, schwach aromatisch riechendes Öl. Sdp. 11 mm, 167,5°.

0,1160 gr Subst. gaben 0,3008 gr CO₂ und 0,1075 gr H₂O

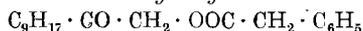
0,1322 gr Subst. gaben 0,3433 gr CO₂ und 0,1220 gr H₂O

$C_{15}H_{26}O_3$ Ber. C 70,82 H 10,31%
Gef. „ 70,72; 70,84 „ 10,37; 10,33%

Polarisation.

		C	D	E _{Hg}	F
Rohr = 0,5 dm . .	α_λ	23,29	29,22	34,27	43,76
$d_4^{20} = 1,0021$. .	$[\alpha]_\lambda^{20}$	46,48	58,32	68,40	87,34

Phenyllessigester.

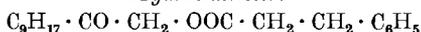


Zur vollkommenen Reinigung im Hochvakuum beim Erlöschen der Kathodenstrahlen destilliert, Sdp. 122–124°; Sdp. 11 mm, 226°.

Polarisation.

		C	D	E _{Hg}	F
Rohr = 0,5 dm .	α_λ	21,25	26,62	31,27	39,81
$d_4^{20} = 1,0668$. .	$[\alpha]_\lambda^{20}$	39,84	49,90	58,63	74,63

Hydrozimmtester.



Um den Körper vollkommen rein zu erhalten, wurde er im Hochvakuum beim Erlöschen der Kathodenstrahlen destilliert, Sdp. 136–138°.

0,1105 gr Subst. gaben 0,3075 gr CO₂ und 0,0881 gr H₂O

0,1378 gr Subst. gaben 0,3831 gr CO₂ und 0,1095 gr H₂O

$C_{20}H_{38}O_3$ Ber. C 75,90 H 8,92%
Gef. „ 75,92; 75,84 „ 8,92; 8,89%

Polarisation.

		C	D	E _{Hg}	F
Rohr = 0,5 dm .	α_λ	19,13	23,92	28,00	35,54
$d_4^{20} = 1,0566$. .	$[\alpha]_\lambda^{20}$	36,20	45,27	52,99	67,27
(Benzollösung)					
Rohr = 1 dm . .	α_λ	3,12	3,92	4,56	5,87
p = 10%					
$d_4^{20} = 0,8935$. .	$[\alpha]_\lambda^{20}$	34,96	43,92	51,08	65,70

Reduktion des Camphoyl-carbinols.

*Fehlmann*¹⁾ reduzierte, um zum Glykol zu gelangen, das Camphoyl-carbinol selbst, er erhielt aber als Produkt einer sehr eigentümlichen Reaktion in der Hauptsache Camphol-methyl-ke-ton und nur in sehr geringer Menge das gesuchte Glykol. Wir versuchten jetzt mit mehr Erfolg, das Acetat zu reduzieren, unter Verwendung von Natrium-amalgam. 10 gr Acety-lester werden in 100 cm³ 70-proz. Alkohol gelöst und in der Kälte mit 150 gr 2-proz. Natriumamalgam unter fortwährendem Rühren mit gutem Rührwerk behandelt. Das Amalgam wird nur in kleinen Portionen zugegeben. Anfangs reagiert es sehr gut, mit der Zeit aber immer schlechter, so dass man auf Verdünnung mit wässrigem Alkohol angewiesen ist; erst nach 3 Tagen ist alles Amalgam verbraucht. Man trennt vom Quecksilber, spült mit Wasser und Äther nach, verdünnt mit Wasser und nimmt das ausgeschiedene Öl in Äther auf. Die alkalische, vom Äther getrennte, wässrige Lösung wird angesäuert, wobei sich ein halbfestes, weisses Produkt ausscheidet, das für sich in Äther aufgenommen wird. Beide ätherische Lösungen wurden gut gewaschen und getrocknet, der Äther verdampft und die Rückstände im Vakuum destilliert.

Der alkalische Auszug ging unter 9 mm Druck von 85—95° ohne Rückstand über und ergab 4 gr eines wasserhellen, nach Keton riechenden Öles, Camphol-methyl-ke-ton. Sein Semicarbazon schmolz bei 228°. Der Mischschmelzpunkt mit reinem Keton-semicarbazon zeigte keine Depression. 4 gr Keton entsprechen 5,4 gr Acety-lester = 54% des angewandten Esters.

Der saure Auszug, das Glykol, destillierte unter 9 mm Druck von 137—150° als weisse, feste Substanz (3,5 gr). Die Hauptmenge ging bei 146° über, geringer braunschwarzer Rückstand. Bei nochmaligem Destillieren sott der Körper genau bei 146° unter 9 mm. 3,5 gr Glykol entsprechen 4,2 gr Acety-lester = 42% des angewandten Esters.

Bei einem zweiten Versuche wurde durch Zutropfen von verdünnter Essigsäure die Reaktion während des Arbeitens mit Natriumamalgam neutral oder nur schwach sauer gehalten. Es wurden 9,3 gr eines wasserhellen Öles erhalten, das unter 9 mm Druck von 138—145° übergang, (Hauptmenge bei 141°). Es war der unveränderte Acety-lester. Beim Verseifen mit 2-proz. methylalkoholischer Salzsäure wurde das reine Carbinol erhalten, das durch Überführen in den bei 82° schmelzenden Benzoesäure-ester identifiziert wurde.

Bei einem dritten Versuche wurden 10 gr Acetyl-derivat, gelöst in 75 cm³ Alkohol, nach Zufügen von 25 cm³ Wasser, mit 150 gr Natriumamalgam in kleinen Portionen unter Umrühren und gleichzeitigem Einleiten eines Kohlendioxidstromes versetzt. Beim Aufarbeiten erhielten wir 1,6 gr Keton und 7,5 gr eines klaren Öles, das

¹⁾ A. a. O. S. 91.

unter 9 mm bei 135—155° übergang. Beim nochmaligen Fraktionieren destillierte es von 139—148°. Analyse und Verseifung zeigten, dass ein Gemisch vorlag, bestehend aus dem Monoacetat des Glykols und dem Acetat des Carbinols.

$C_{13}H_{24}O_3$ (Monoacetat des Glykols)	Ber. C 68,37	H 10,60%
$C_{13}H_{22}O_3$ (Acetat des Carbinols)	Ber. „ 69,03	„ 9,73%
$C_{11}H_{22}O_2$ (Glykol)	Ber. „ 70,91	„ 11,91%
	Gef. „ 69,59; 69,68	„ 10,38; 10,42%

Nach der Verseifung mit methylalkoholischer Salzsäure gingen bei der Destillation unter 9 mm Druck von 119—125° 4 gr Öl, Camphoyl-carbinol, und von 143—147° 2 gr festes Glykol über. Dass die erste Fraktion wirklich Camphoyl-carbinol war, wurde durch seinen Benzoyl-ester bewiesen, während die zweite den Smp. des Glykols, 108°, zeigte.

Reduktion mit Aluminiumamalgam. 10 gr frischbereitetes Aluminium-amalgam werden mit einer Lösung von 120 cm³ Äther, 30 cm³ Methyl-alkohol und 10 gr Acetylerster übergossen und am Rückflusskühler auf dem Wasserbad erwärmt. Von Stunde zu Stunde gibt man 5—10 Tropfen Wasser zu, wodurch immer wieder lebhaftere Reduktion eintritt. Nach 36 Stunden ist fast alles Amalgam aufgelöst. Es wird abfiltriert, mit Äther gewaschen und der Rückstand im *Soxhlet*-Apparat 24 Stunden lang ausgeäthert. Die vereinigten ätherischen Lösungen werden ge-waschen, getrocknet, der Äther wird verdampft und bei 9 mm Druck destilliert. Bei 140—144° gingen 8,2 gr helles Öl über, das, wie die Untersuchung zeigte, aus unangegriffenem Carbinol-acetat bestand.

Reduktion mit Natrium und Alkohol. In einem Dreihalskolben von 500 cm³ Inhalt, welcher mit gutwirkendem Rückflusskühler, Tropftrichter und Rührwerk versehen ist, gibt man 10 gr in feine Scheiben zerschnittenes Natrium und lässt unter kräftigem Rühren eine Lösung von 15 gr Acetylerster in 100 cm³ abs. Alkohol in raschem Tempo zufließen. Die Reduktion ist schon nach 15 Minuten beendet. Wenn das Natrium verschwunden ist, gibt man nach dem Erkalten unter fortwährendem Rühren 70 cm³ Wasser zu und destilliert mit Wasserdampf. Zuerst geht 80-proz. Alkohol über; sobald sich das Destillat mit Wasser trübt, wechselt man die Vorlage. Das Destillat riecht stark nach Camphol-methyl-eton, es wird in Äther aufgenommen und getrocknet. Aus der im Kolben zurückbleibenden, alkalischen Flüssigkeit wird nach dem Erkalten mit Salzsäure das alkalilösliche Glykol ausgefällt, dieses in Äther aufgenommen und nach dem Ver-jagen des Äthers im Vakuum destilliert lieferte 1,2 gr. Aus der ätheri-schen Lösung der mit Wasserdampf flüchtigen Produkte wird der Äther abdestilliert und der Rückstand unter 9 mm Druck fraktioniert. Bei 90—98° gingen 5,5 gr farbloses Öl (I) und von 135—146° 7 gr (II) eines schwach nach Keton riechenden Öles über. Fraktion I siedet nach nochmaliger Destillation bei 88—90° (9 mm) und gibt das bekannte Semicarbazon vom Smp. 228°, ist also Camphol-methyl-eton.

Fraktion II wird durch methylalkoholische Salzsäure sehr leicht verseift, siedet dann bei 121—122° (9 mm) und gibt den schon oft erwähnten Benzoyl ester des Camphoyl-carbinols.

Camphol-glykol.



Das durch Reduktion des Camphoyl-carbinols oder seines Acetyl-esters im besten Falle in einer Ausbeute von 42% erhaltene Camphol-glykol ist ein fester, weisser Körper vom Smp. 108°. Es riecht schwach terpenartig, ist in allen organischen Lösungsmitteln spielend löslich und krystallisiert aus verdünntem Alkohol beim langsamen Verdunsten in langen, undurchsichtigen, geschmacklosen Nadeln. Aus konzentrierten Lösungen krystallisiert es meist körnig. Campholglykol ist in 10-proz. Alkalilauge beim Schütteln in der Kälte langsam löslich, in der Wärme ziemlich rasch. Säuren fällen es wieder aus. Es ist für sich und in saurer Lösung mit Wasserdampf flüchtig, in alkalischer Lösung dagegen nicht.

0,1763 gr Subst. gaben 0,4579 gr CO₂ und 0,1880 gr H₂O
 0,1426 gr Subst. gaben 0,3711 gr CO₂ und 0,1523 gr H₂O
 0,1147 gr Subst. gaben 0,2980 gr CO₂ und 0,1217 gr H₂O
 0,1555 gr Subst. gaben 0,4044 gr CO₂ und 0,1654 gr H₂O
 C₁₁H₂₂O₂ Ber. C 70,91 H 11,91%
 Gef. „ 70,85; 71,00; 70,88; 70,95 „ 11,93; 11,95; 11,87; 11,90%
 Polarisation (Benzollösung).

		C	D	E _{Hg}	F
Rohr = 1 dm . .	α_D	3,45	4,22	4,91	6,24
p = 10%					
d ₄ ²⁰ = 0,8863 . .	$[\alpha]_D^{20}$	38,91	47,60	55,45	70,45

Diacetat des Camphol-glykols.

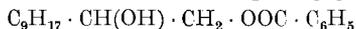


Das Diacetat entsteht bei längerem Kochen des Glykols in Essigsäure-anhydrid. Zusatz von etwas Zinkchlorid beschleunigt die Reaktion, färbt aber das Produkt dunkel. Nach dem Erkalten wird mit wenig Wasser vermischt und durch Erwärmen auf dem Wasserbade das überschüssige Essigsäure-anhydrid zerstört, dann mit Wasser gefällt, in Äther aufgenommen, mit verdünnter Sodalösung und Wasser gewaschen und getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Äthers wird der dunkle Rückstand im Vakuum fraktioniert. Bis zu 204° unter 9 mm Druck gehen 2 Tropfen gelbes Öl über, von 204—208° (9 mm) destilliert die Hauptmenge, ein gelbes, dickflüssiges Öl. Bei nochmaliger Destillation siedet es bei 205—207° (9 mm).

0,1322 gr Subst. gaben 0,3238 gr CO₂ und 0,1158 gr H₂O
 0,1657 gr Subst. gaben 0,4056 gr CO₂ und 0,1454 gr H₂O
 C₁₅H₂₆O₄ Ber. C 66,63 H 9,69%
 Gef. „ 66,82; 66,78 „ 9,80; 9,82%

Das Diacetat ist ein angenehm terpenartig riechender Körper von orangegelber Farbe. Es ist in den meisten organischen Lösungsmitteln leicht löslich und erstarrt im Eis-Kochsalz-Kältegemisch auch nach längerer Zeit nicht. Kocht man das Diacetat mit der zehnfachen Menge methylalkoholischem Kali während einer halben Stunde auf dem Wasserbade am Rückflusskühler, so wird es glatt zum Glykol verseift, welches nach dem Abdestillieren des Methylalkohols, Verdünnen und Ansäuern der erkalteten Lösung ausfällt.

Monobenzoat des Camphol-glykols.



In der Absicht, das Dibenzoat des Camphol-glykols darzustellen, wurden 7,4 gr Glykol in 10 gr Pyridin mit 11,2 gr Benzoylchlorid benzoiliert, nach beendeter Reaktion zwei Stunden auf dem Wasserbad erhitzt, nach dem Erkalten mit Wasser versetzt und mit verdünnter Salzsäure angesäuert. Es schied sich jedoch nicht, wie erwartet, das feste Dibenzoat, sondern ein Öl ab, das in Äther aufgenommen, mit verdünnter Salzsäure, Sodalösung und Wasser gewaschen wurde. Nach dem Trocknen und Verdampfen des Äthers gelang es nicht, den Rückstand zum Erstarren zu bringen. Bei der Vakuumdestillation gingen bei 130—150° geringe Mengen Benzoësäure über, alsdann stieg die Temperatur rasch bis 190°. Bei 198—199° unter 12 mm Druck ging konstant siedend ein farbloser, flüssiger Körper über, der zur Entfernung eventuell noch vorhandener Benzoësäure in Äther aufgenommen und mehrere Male mit verdünnter Sodalösung geschüttelt und gut gewaschen und getrocknet wurde. Er siedet unter 12 mm Druck bei 198—199° und spaltet bei 130—140° ganz geringe Mengen Benzoësäure ab. Zur Entfernung derselben wurde nochmals wiederholt mit verdünnter Sodalösung und Wasser gewaschen, der Äther verdampft und zuletzt evakuiert. Die Analysen des so gereinigten Produktes stimmten genügend mit den Werten des Monobenzoates überein.

0,1532 gr Subst.	gaben	0,4191 gr CO ₂	und	0,1229 gr H ₂ O
0,1730 gr Subst.	gaben	0,4738 gr CO ₂	und	0,1377 gr H ₂ O
0,1463 gr Subst.	gaben	0,4001 gr CO ₂	und	0,1167 gr H ₂ O
C ₁₈ H ₂₆ O ₃	Ber. C	74,44		H 9,03%
	Gef. „	74,63; 74,72; 74,61	„	8,98; 8,91; 8,93%

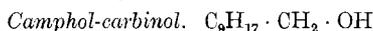
Oxydation des Camphol-glykols.

6 gr Camphol-glykol werden im Reagensrohr mit 20 cm³ Salpetersäure (d = 1,36) vorsichtig erwärmt bis zur beginnenden, etwas trägen Reaktion. Man lässt bis zum Erkalten stehen, verdünnt dann mit Wasser, neutralisiert vorsichtig mit Sodalösung und nimmt das ausgeschiedene Öl in Äther auf. Nach dem Waschen und Trocknen wird der Äther verdunstet und der flüssig bleibende Rückstand im Vakuum fraktioniert. Unter 9 mm Druck gehen von 122—126° 4 gr und von 126—148° 1,5 gr über. Der letzte Tropfen erstarrte. Die erste Fraktion wurde ein zweites Mal destilliert und sott dann unter 9 mm Druck bei 122,5—124°. Sie wurde zur Identifizierung mit der berechneten Menge Benzoylchlorid in Pyridin verestert, hierauf mit Wasser und verdünnter Salzsäure versetzt und das dabei ausgeschiedene, rot gefärbte Produkt zweimal aus

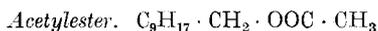
Alkohol umkrystallisiert. Smp. 82°. Eine Mischprobe mit reinem Benzoyl ester des Campholcarbinols zeigte keine Schmelzpunktniedrigung. Es ist also bloss die eine und zwar die sekundäre Alkoholgruppe zur Ketogruppe oxydiert worden.

Eine grosse Reihe von Versuchen wurde angestellt, um aus dem Glykol Wasser abzuspalten: Erhitzen mit Schwefelsäure von verschiedener Konzentration, mit sirupöser Phosphorsäure, Essigsäure-anhydrid, Ameisensäure und Zinkchlorid. Entweder wurde keine Einwirkung festgestellt, oder es entstand das Acetat, oder das Glykol wurde unter Verkohlung zerstört.

Optische Untersuchung der Ester des Camphol-carbinols.



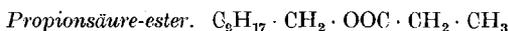
Das Camphol-carbinol wurde zuerst von *Jantsch*¹⁾ dargestellt und von ihm auch optisch untersucht. Die neueren Konstanten wurden von *Akermann*²⁾ berechnet und zusammengestellt.



Dargestellt von *Fehlmann*³⁾.

Polarisation.

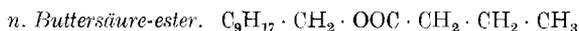
		C	D	E _{Hg}	F
Rohr = 0,5 dm .	α_λ	17,32	22,04	25,96	33,66
$d_4^{20} = 0,9433$. .	$[\alpha]_\lambda^{20}$	36,72	46,72	55,04	71,36



Dargestellt von *Fehlmann*³⁾.

Polarisation.

		C	D	E _{Hg}	F
Rohr = 0,5 dm .	α_λ	17,26	21,77	25,65	33,17
$d_4^{20} = 0,9341$. .	$[\alpha]_\lambda^{20}$	36,94	46,60	54,91	71,02



Da dieser Ester bisher nicht dargestellt wurde und er für die Ergänzung der Reihe der Camphol-carbinolester, besonders hinsichtlich ihrer optischen Untersuchung, nötig war, wurde er von uns nach der Pyridinmethode hergestellt. Aus 8 gr Camphol-carbinol, 5,5 gr n. Buttersäurechlorid, in 7 gr Pyridin verestert, erhielten wir, nach einem Vorlauf von 3,5 gr, ein farbloses, leicht bewegliches, dem Camphol-carbinol ähnlich riechendes Öl, das nach zweimaligem Destillieren bei 128,5—129° unter 11 mm Druck überging. Ausbeute 5 gr. In den meisten organischen Lösungsmitteln leicht löslich.

0,1650 gr Subst. gaben 0,4489 gr CO₂ und 0,1712 gr H₂O

0,1322 gr Subst. gaben 0,3603 gr CO₂ und 0,1373 gr H₂O

$C_{14}H_{26}O_2$ Ber. C 74,28 H 11,58%

Gef. „ 74,22; 74,35 „ 11,64; 11,62%

¹⁾ *Jantsch*, Diss. Basel 1917.

²⁾ *Akermann*, A. **420**, 30 (1919).

³⁾ A. a. O. S. 85.

Polarisation.

		C	D	E _{Hg}	F
Rohr = 0,5 dm .	α_λ	15,94	20,09	23,68	30,66
$d_4^{20} = 0,9280$. .	$[\alpha]_\lambda^{20}$	35,73	45,04	53,08	68,75

Benzoensäure-ester. $C_9H_{17} \cdot CH_2 \cdot OOC \cdot C_6H_5$

Dargestellt und polarisiert von *Jantsch*¹⁾. Die Konstanten λ_0^2 und P. R. D. wurden von uns berechnet.

Phenyllessigester. $C_9H_{17} \cdot CH_2 \cdot OOC \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$

Dargestellt von *Fehlmann*²⁾. Er wurde zwecks Reinigung noch im Hochvakuum beim Erlöschen der Kathodenstrahlen destilliert, Sdp. 108°, Sdp. 12 mm, 191°.

Polarisation.

		C	D	E _{Hg}	F
Rohr = 0,5 dm .	α_λ	14,59	18,39	21,70	28,15
$d_4^{20} = 1,0042$. .	$[\alpha]_\lambda^{20}$	29,06	36,62	43,22	56,07

Hydrozimtester. $C_9H_{17} \cdot CH_2 \cdot OOC \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$

Dargestellt von *Fehlmann*³⁾. Sdp. 12 mm, 206°, Sdp. im Hochvakuum 116°.

Polarisation.

		C	D	E _{Hg}	F
Rohr = 0,5 dm .	α_λ	13,39	16,89	19,92	25,81
$d_4^{20} = 0,9988$. .	$[\alpha]_\lambda^{20}$	26,80	33,81	39,89	51,69

Zimtester. $C_9H_{17} \cdot CH_2 \cdot OOC \cdot CH = CH \cdot C_6H_5$

Dargestellt von *Fehlmann*³⁾. Sdp. 12 mm, 210°, Sdp. 0,25 mm 148°, Sdp. im Hochvakuum 123°.

Polarisation.

		C	D	E _{Hg}	F
Rohr = 0,5 dm .	α_λ	16,48	20,97	24,94	33 01
$d_4^{20} = 1,0167$. .	$[\alpha]_\lambda^{20}$	32,43	41,25	49,06	64,93

Oxymethylen-camphol-methyl-ke-ton.

$C_9H_{17} \cdot CO \cdot CH = CH \cdot OH$

Dieser Körper ist schon von *Fehlmann*⁴⁾ dargestellt worden, doch haben wir neuerdings das Verfahren etwas verbessern können, indem

¹⁾ *Jantsch*, Diss. Basel 1917.

³⁾ *Fehlmann*, a. a. O., S. 85.

²⁾ *Fehlmann*, a. a. O.

⁴⁾ *Fehlmann*, a. a. O., S. 96.

wir zu einer Mischung von 100 gr Camphol-methyl-eton, 300 cm³ abs. Äthers und 60 gr weissen, trockenen, alkoholfreien Natriumäthylats, unter starkem Rühren und Kühlen mit Eis, langsam 100 gr Isoamylformiat zutropfen liessen, nachher das Eis entfernten und 4 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur rührten. Dann liess man nicht mehr länger stehen, sondern arbeitete nach der früher angegebenen Methode die Oxymethylenverbindung heraus. Ausbeute 78 gr reines Produkt, Sdp. 10 mm 118°, Sdp. 11 mm 120°, Sdp. 12 mm 122°. Dieselbe Substanz wurde auch unter Verwendung von Natriumamid dargestellt, doch waren die Ausbeuten nicht so gut, wie bei der Anwendung von Natriumäthylat, sie betruhen bloss 40% der Theorie, währenddem sie dort bis zu 65 und 70% anstiegen.

0,1725 gr Subst. gaben 0,4639 gr CO₂ und 0,1575 gr H₂O
 0,1439 gr Subst. gaben 0,3874 gr CO₂ und 0,1330 gr H₂O
 0,1498 gr Subst. gaben 0,4033 gr CO₂ und 0,1376 gr H₂O
 C₁₂H₂₀O₂ Ber. C 73,42 H 10,27%
 Gef. „ 73,36; 73,45; 73,45 „ 10,22; 10,34; 10,28%

Polarisation.

		C	D	E _{Hg}	F
Rohr = 0,5 dm .	α_λ	23,89	29,77	34,67	43,54
$d_4^{20} = 0,9946$. .	$[\alpha]_\lambda^{20}$	48,03	59,85	69,72	87,56

Das Kupfersalz¹⁾ ist bereits früher beschrieben worden. Das Ferrisalz, ziegelrote, körnige Krystalle, erhält man, wenn man eine alkoholische Lösung der Oxymethylenverbindung mit überschüssiger Ferrichloridlösung versetzt. Das Nickelsalz konnte häufig erhalten werden, wenn die bei der Darstellung des Alkohols (siehe unten) erhaltene grüne Lösung eingeeengt wurde. Es krystallisierte dann in hellgrünen, winzigen Nadelchen. Schwer löslich in Alkohol und Äther, leicht in Pyridin.

Benzoyl ester des Oxymethylen-camphol-methyl-ketons.



7 gr Benzoylchlorid werden in 8 gr Pyridin gegossen, wobei starke Erwärmung eintritt. Beim Abkühlen scheidet sich ein grosser Teil der Additionsverbindung aus. Diese wird so gut wie möglich zerkleinert und mit 5 gr Pyridin zu einem Brei zerrieben, zu dem man unter fortwährendem Rühren tropfenweise 10,8 gr Oxymethylen-eton gibt. Es tritt schwache Erwärmung ein. Zuletzt wird durch Eintauchen in warmes Wasser die Temperatur während 3 Stunden auf 40° gehalten. Höheres Erwärmen bewirkt Zersetzung und Dunkelfärbung des gebildeten Esters. Nach dem Erkalten verdünnt man mit Wasser, säuert unter Eiskühlung an, nimmt in Äther auf, wäscht wiederholt mit Wasser, Sodalösung und wieder mit Wasser und trocknet mit geglühtem Natriumsulfat. Wenn der Äther abdestilliert ist, bleibt ein röthliches Öl zurück, das beim Abkühlen und Reiben zu einem Krystallkuchen erstarrt. Zweimal aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert, erhält man den Benzoyl ester als weisse, glänzende Blättchen vom Sup. 65°, leicht löslich in allen organischen Lösungsmitteln, unlöslich in Wasser.

¹⁾ *Fehlmann*, a. a. O., S. 96.

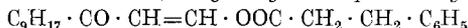
0,1595 gr Subst. gaben 0,4444 gr CO₂ und 0,1189 gr H₂O

0,1427 gr Subst. gaben 0,3969 gr CO₂ und 0,1020 gr H₂O

C₁₉H₂₄O₃ Ber. C 75,96 H 8,06%
 Gef. „ 76,01; 75,88 „ 8,34; 8,00%

Der Benzoyl ester ist nicht beständig. Schon nach 4 Monaten beginnt er, sich zu zersetzen, indem er verschmiert. Nach ca. einem Jahr wuchsen aus der Schmiere lange Nadeln, sie erwiesen sich als Benzoesäure. Der Rest des Zersetzungsproduktes blieb schmierig, klebrig, war stark gelb gefärbt; mit methylalkoholischem Kali erwärmt, wurde er fest und zeigte sich identisch mit dem in der Folge beschriebenen Tricamphoyl-benzol.

Hydrozimtsäure-ester des Oxymethylen-camphol-methyl-ketons.



Der Körper, der genau so, wie das Benzoylderivat dargestellt wurde, bildet ein schwach gelbes, aromatisch riechendes Öl vom Sdp. 10 mm 216—218°.

0,2172 gr Subst. gaben 0,6111 gr CO₂ und 0,1683 gr H₂O

C₂₁H₂₈O₃ Ber. C 76,79 H 8,59%
 Gef. „ 76,76 „ 8,67%

Auch der Hydrozimt ester erleidet beim langen Stehen merkliche Zersetzung, indem er sich stark orange färbt. Ein fünf Monate altes Präparat, das ursprünglich genau bei 216—218° übergang, sott nach dieser Zeit von 160° (Sdp. der Hydrozimtsäure) bis 218°.

p-Toluidinderivat des Oxymethylen-camphol-methyl-ketons.

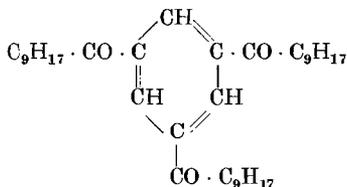


Eine konzentrierte, wässrige Lösung des Natriumsalzes der Oxymethylenverbindung wird mit der äquivalenten Menge einer gesättigten, wässrigen Lösung von p-Toluidin-chlorhydrat unter Umrühren versetzt und der entstandene gelbe Niederschlag filtriert, getrocknet und aus Alkohol umkrystallisiert. Gelbe Blättchen vom Smp. 80° unter Zersetzung.

0,3372 gr Subst. gaben 14,4 cm³ N₂ (13°, 735 mm)

C₁₉H₂₇ON Ber. N 4,91% Gef. N 4,86%

Tricamphoyl-benzol,



Dieser Körper entsteht jedesmal in einer Ausbeute von ungefähr 10% bei der Synthese der Oxymethylenverbindung. Da er in Alkohol unlöslich ist, bleibt er zusammen mit unverbrauchtem Keton und dem Amylalkohol im Äther. Werden dann Alkohol und Keton durch Destillation entfernt, so bleibt eine orangegelbe, halb feste, harzige Masse zurück. Man löst sie in Methylalkohol und erwärmt nach Zugabe von etwas Natronlauge auf dem Wasserbade. Dabei scheidet sich bald ein dunkelroter, flockiger Niederschlag ab, der nach dem Absaugen und Trocknen zuerst aus Benzin, dann aus Alkohol umkrystal-

liert wird. Man erhält ihn aus Benzin in gelben, noch nicht ganz reinen Prismen, aus Alkohol in weissen, federförmig gefächerten Nadeln, leicht löslich in Äther, Benzol, Aceton und Essigester, ziemlich schwer in Alkohol und Eisessig, sehr schwer in Benzin. Smp. 136°.

0,1490 gr Subst. gaben 0,4415 gr CO₂ und 0,1353 gr H₂O

0,1648 gr Subst. gaben 0,4874 gr CO₂ und 0,1483 gr H₂O

C₃₆H₅₄O₃ Ber. C 80,84 H 10,18%
 Gef. „ 80,82; 80,93 „ 10,16; 10,10%

Molekulargewichtsbestimmung (kryoskopisch).

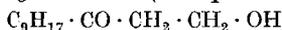
Lösungsmittel	Substanz	Depression	Mol. Gew. Gef.	K
Benzol 11,48 gr .	0,1852 gr	0,151°	547,0	5120
Benzol 10,98 gr .	0,2569 gr	0,231°	518,6	5120
Benzol 11,23 gr .	0,2112 gr	0,183°	526,2	5120

C₃₆H₅₄O₃ Ber. 534,61

Ogleich der endgültige Beweis für die Konstitution dieses Körpers noch aussteht, so darf doch mit ziemlicher Sicherheit angenommen werden, dass er die von uns angenommene Formel besitzt. Seine Entstehung wäre dann analog zu deuten, wie aus Oxymethylen-acetophenon z. B. Tribenzoyl-benzol sich bildet.

Die leichte Bildung dieses Benzolderivates ist auch der Grund, weswegen das Oxymethylen-keton niemals vollständig in Alkali löslich ist. Als eine ätherische Lösung des Oxymethylenkörpers mit trockenem Kaliumcarbonat versetzt wurde, erwärmte sich der Äther bis zum Sieden und es zeigte sich, dass 40% der Theorie an dem neuen Kondensationsprodukt entstanden waren. Ein Semicarbazon oder Phenylhydrazon konnte bis jetzt mit dem Körper nicht erhalten werden.

Camphoyl-äthyl-alkohol (Campholacyl-carbinol).



Die katalytische Hydrierung des Oxymethylen-camphol-methyl-ketons mit Wasserstoff in Gegenwart von Nickel, ist schon von *Fehlmann*¹⁾ ausführlich beschrieben worden. Hinzuzufügen wäre nur noch, dass man bei der Aufarbeitung des Reduktionsproduktes sehr gründlich, wenigstens drei bis viermal mit verdünnter Natronlauge ausschütteln muss, um die letzten Reste der nichthydrierten Oxmethylenverbindung zu entfernen. Die Hydrierung verläuft fast quantitativ.

Camphoyl-äthyl-alkohol ist ein dickliches, farbloses Öl von sehr schwachem Geruche, leicht löslich in den organischen Lösungsmitteln, unlöslich in Wasser. Er lässt sich leicht verestern, doch sind die meisten seiner Ester nicht destillierbar. Ihre Verseifung gestaltet sich sehr schwierig infolge der leichten Bildung einer polymeren Methylenverbindung, weshalb auch der Alkohol selbst gegen wasserabspaltende Mittel sehr empfindlich ist. Um den Alkohol vollkommen rein zu er-

¹⁾ *Fehlmann*, a. a. O. S. 96.

halten, wurde er in die Calciumchloridverbindung übergeführt, indem er mit dem gleichen Gewichte fein gepulverten Calciumchlorids verrieben und durchgeknetet wurde, bis alles zu einer harten Masse erstarrt war. Nach zweistündigem Stehen wurde unter trockenem Benzol pulverisiert, dann abgenutscht, mehrere Male mit Benzol nachgewaschen und mit Wasser zersetzt. Der Alkohol destilliert alsdann konstant bei 143° unter 12 mm Druck.

0,2561 gr Subst. gaben 0,6836 gr CO₂ und 0,2556 gr H₂O
 0,2225 gr Subst. gaben 0,5933 gr CO₂ und 0,2237 gr H₂O
 0,2089 gr Subst. gaben 0,5573 gr CO₂ und 0,2078 gr H₂O
 C₁₂H₂₂O₂ Ber. C 72,67 H 11,19%
 Gef. „ 72,82; 72,75; 72,78 „ 11,17; 11,25; 11,13%

Polarisation.

		C	D	E _{Hg}	F
Rohr = 0,5 dm .	α_λ	21,33	26,40	30,57	37,92
$d_4^{20} = 0,9974$. .	$[\alpha]_\lambda^{20}$	42,76	52,94	61,29	76,03

Phenylthio-urethan. C₉H₁₇ · CO · CH₂ · CH₂ · O · CS · NH · C₆H₅. 7 gr Camphoyl-äthyl-alkohol und 7 gr Phenyl-senföl wurden im zugeschmolzenen Rohr 16 Stunden auf 130—140° erhitzt. Nach dem Erkalten wurde das dickflüssige, orangefelbe Öl mit Benzol versetzt, worauf Trübung eintrat. Durch tüchtiges Reiben mit dem Glasstab konnte ein krystallines Pulver erhalten werden, das aus Alkohol umgelöst, in gelblichen Blättchen vom Smp. 154° krystallisierte.

0,8125 gr Subst. gaben 11,77 cm³ N₂ (14°, 745 mm)
 C₁₉H₂₇O₂NS Ber. N 4,20% Gef. N 4,32%

Ester des Camphoyl-äthyl-alkohols.

Auch die Ester des Camphoyl-äthyl-alkohols wurden ausschliesslich in Pyridin dargestellt durch Lösen von 1 Mol. Alkohol in 1,2—2 Mol. Pyridin, Zutropfen von 1 Mol. Säurechlorid, 2—4stündiges Erwärmen auf dem Wasserbade und Zersetzen mit Wasser und verdünnter Salzsäure.

Acetylester. C₉H₁₇ · CO · CH₂ · CH₂ · OOC · CH₃. 10 gr Camphoyl-äthyl-alkohol, 6 gr Pyridin und 4 gr Acetyl-chlorid. Farbloses, sehr schwach riechendes Öl. In organischen Lösungsmitteln leicht löslich, unlöslich in Wasser. Sdp. 12 mm 159°.

0,2277 gr Subst. gaben 0,5817 gr CO₂ und 0,2018 gr H₂O
 C₁₄H₂₄O₃ Ber. C 69,96 H 10,07%
 Gef. „ 69,84 „ 9,92%

Polarisation.

		C	D	E _{Hg}	F
Rohr = 0,5 dm .	α_λ	17,71	21,90	25,79	31,30
$d_4^{20} = 1,0103$. .	$[\alpha]_\lambda^{20}$	35,05	43,35	51,05	61,96

Propionsäure-ester. C₉H₁₇ · CO · CH₂ · CH₂ · OOC · C₂H₅. Aus 10 gr β -Keton-alkohol und 6,5 gr Propionylchlorid in 7 gr Pyridin dargestellt. Der Ester ist nur im Hoch-

vakuum ohne Zersetzung destillierbar. Unter 12 mm Druck findet schon bei 140° Ölbadtemperatur starke Zersetzung statt, unter reichlicher Abspaltung von Propionsäure. Sdp. im Hochvakuum beim Erlöschen der Kathodenstrahlen 93—94°. Farbloses, fast geruchloses Öl, in organischen Lösungsmitteln leicht löslich, unlöslich in Wasser.

0,1070 gr Subst. gaben 0,2774 gr CO₂ und 0,0993 gr H₂O
 0,1503 gr Subst. gaben 0,3899 gr CO₂ und 0,1382 gr H₂O

C₁₅H₂₆O₃ Ber. C 70,82 H 10,31%
 Gef. „ 70,73; 70,77 „ 10,38; 10,29%

Polarisation.

		C	D	E _{Hg}	F
Rohr = 0,5 dm .	α_λ	17,19	21,26	24,61	30,53
$d_4^{20} = 1,0006$. .	$[\alpha]_\lambda^{20}$	34,36	42,48	49,18	61,02

n. Buttersäure-ester. C₉H₁₇ · CO · CH₂ · CH₂ · OOC · CH₂ · CH₂ · CH₃. 10 gr Camphoyl-äthylalkohol, 7,5 gr n. Buttersäurechlorid und 8,5 gr Pyridin. Nur im Hochvakuum destillierbar. Sdp. beim Erlöschen der Kathodenstrahlen 104—106°. Sehr schwach riechendes, farbloses Öl, leicht löslich in organischen Lösungsmitteln, unlöslich in Wasser, zersetzt sich langsam bei gewöhnlicher Temperatur unter Abspaltung von Buttersäure.

0,1785 gr Subst. gaben 0,4685 gr CO₂ und 0,1657 gr H₂O
 0,1213 gr Subst. gaben 0,3180 gr CO₂ und 0,1136 gr H₂O
 0,1485 gr Subst. gaben 0,3903 gr CO₂ und 0,1400 gr H₂O

C₁₆H₂₈O₃ Ber. C 71,59 H 10,52%
 Gef. „ 71,60; 71,52; 71,70 „ 10,39; 10,48; 10,55%

Polarisation.

		C	D	E _{Hg}	F
Rohr = 0,5 dm .	α_λ	16,21	20,09	23,27	28,87
$d_4^{20} = 0,9886$. .	$[\alpha]_\lambda^{20}$	32,78	40,64	47,07	58,41

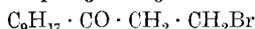
Benzoessäure-ester. C₉H₁₇ · CO · CH₂ · CH₂ · OOC · C₆H₅. 10 gr Camphoyl-äthylalkohol, 7 gr Benzoylchlorid und 6 gr Pyridin. Der rohe Ester stellt ein dunkelgelbes Öl dar, das in den organischen Lösungsmitteln leicht löslich ist. Er wird im Kältegemisch nicht fest und lässt sich auch im Hochvakuum nicht ohne gänzliche Zersetzung destillieren. Bei 12 mm Druck ging von 125—150° ein in weissen Nadeln krystallisierender Körper (Benzoessäure) neben einem farblosen, leicht beweglichen Öl über, das nach dem Entfernen der Benzoessäure wiederum von 125—150° ohne Anhalt destillierte und Analysenwerte ergab, die mit denen der noch zu beschreibenden Methylenverbindung übereinstimmten. Der Kolbenrückstand war eine orangefarbene, feste, glasartige Masse, die sich leicht in Äther löste und durch Alkohol als weisses, amorphes Pulver vom Smp. über 270° ausgefüllt wurde. Es ist identisch mit der später zu beschreibenden hochmolekularen, polymeren Methylenverbindung. Eine Reindarstellung des Esters war unmöglich.

p-Nitro-benzoyl-ester. C₉H₁₇ · CO · CH₂ · CH₂ · OOC · C₆H₄ · NO₂. Der p-Nitro-benzoyl-ester ist von den untersuchten Estern der einzige feste und ausserdem der beständigste. Er wurde dargestellt aus 10 gr Alkohol und 9,3 gr p-Nitro-benzoylchlorid in 6 gr Pyridin. Nach der Zersetzung des Reaktionsproduktes fällt der rohe Ester als fester Körper aus. Er wird gründlich gewaschen und aus verdünntem Alkohol umkrystalli-

siert; weisse, glänzende Blättchen, vom Smp. 51°, in den organischen Lösungsmitteln sehr leicht löslich.

0,1432 gr Subst. gaben 0,3454 gr CO₂ und 0,0934 gr H₂O
 0,3267 gr Subst. gaben 11,7 cm³ N₂ (12,5°, 736 mm)
 C₁₉H₂₅O₅N Ber. C 65,68 H 7,26 N 4,03%
 Gef. „ 65,80 „ 7,30 „ 4,087%

Camphoyl-äthyl-bromid.



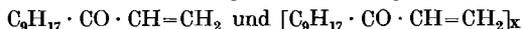
Die Versuche, den Alkohol unter Verwendung von Phosphortribromid in den Bromwasserstoffsäure-ester zu verwandeln, gaben schlechte Ausbeuten, deshalb arbeiteten wir folgendermassen: 10 gr Camphoyl-äthyl-alkohol werden mit 30 cm³ kalt gesättigtem Bromwasserstoff-Eisessig im Rohr 4 Stunden im siedenden Wasserbad gehalten. Nach dem Erkalten wird der aus einer roten Flüssigkeit bestehende Rohrinhalt auf Eis gegossen, wobei sich das Bromid als rosarotes schweres Öl absetzt. Es wird in Äther aufgenommen, mit verdünnter Sodalösung und Wasser mehrere Male gewaschen und mit geglühtem Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Äthers wird unter vermindertem Druck destilliert, die gesamte Menge geht unter 9 mm von 127—135° über. Durch zweimalige sorgfältige Fraktionierung wurden daraus 10 gr (= 76%) reines Bromid vom Sdp. 9 mm 130—131° gewonnen.

0,2513 gr Subst. gaben 0,1803 gr AgBr
 0,1386 gr Subst. gaben 0,0992 gr AgBr
 C₁₂H₂₁OBr Ber. Br 30,60%
 Gef. „ 30,53; 30,46%

Polarisation.

		C	D	E _{Hg}	F
Rohr = 0,5 dm .	α_2	24,01	29,97	34,91	43,87
$d_4^{20} = 1,2042$. .	$[\alpha]_d^{20}$	39,87	49,77	57,98	72,86

Versuche zur Darstellung einer Methylenverbindung.



Um diese Methylenverbindung zu erhalten, ist eine grosse Reihe von Versuchen von uns angestellt worden, wobei wir entweder ausgingen vom Camphoyl-äthyl-alkohol oder vom Camphoyl-äthyl-bromid und schliesslich von den Estern des Camphoyl-äthyl-alkohols. Aber in keinem Falle gelang es, die reine monomolekulare Verbindung zu erhalten; es ergaben sich stets hochmolekulare Körper.

Erwärmen mit 75-proz. Schwefelsäure bei Wasserbadtemperatur, ein Verfahren, welches beim Camphyl-carbinol¹⁾ erfolgreich war, führte hier insofern auch zum Ziele, als beim Erwärmen von 5 gr Alkohol mit 20 cm³ 75-proz. Schwefelsäure unter Orange-

¹⁾ *Kusssmaul*, Diss. Basel 1920, 25.

färbung Lösung stattfand, wobei sich allmählich ein schweres, dunkelrotes Öl abschied. Dann goss man auf Eis und nahm in Äther auf. Nach dem Abdestillieren des Äthers hinterblieb eine dunkelrote, spröde, kolophoniumartige Masse. Aus einer Lösung in Äther konnte der Körper mit Alkohol als weisses, amorphes Pulver ausgefällt werden, dessen Smp. über 250° lag.

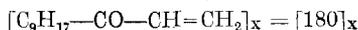
0,1612 gr Subst. gaben 0,4683 gr CO₂ und 0,1600 gr H₂O

0,1724 gr Subst. gaben 0,5008 gr CO₂ und 0,1699 gr H₂O

[C₁₂H₂₀O]_x Ber. C 79,94 H 11,18%

Gef. „, 79,25; 79,25 „, 11,11; 11,03%

Molekulargewichtsbestimmung (ebullioskopisch).



gr Benzol	gr Subst.	Sdp.-erhöhd.	K	Ber. M = 720... x = 4	
				Gef. M	Gef. x
10,85	0,2014	0,057	2570	837	4—5
10,52	0,2179	0,049	2570	1086	6
11,36	0,1982	0,056	2570	800	4—5
11,48	0,2223	0,050	2570	995	5—6
10,91	0,2151	0,044	2570	1152	6—7

Analyse und besonders die Molekulargewichtsbestimmung zeigen, dass eine polymere Form der gesuchten Methylenverbindung vorlag, deren Molekulargewicht das 4—7fache der monomeren Form betrug. Eigentümlich ist das Verhalten des Körpers gegen Benzol. Beim Erwärmen durchdringt das Lösungsmittel bald den ganzen Körper und macht ihn durchscheinend; zugleich aber wird er schmierig und klebrig, haftet an den Wandungen des Gefässes fest und geht jetzt nur noch bei längerem Kochen in Lösung. Die erkaltete benzolische Lösung ist dickflüssig und scheidet den Körper nicht aus. Lässt man das Lösungsmittel verdunsten, so wird die Lösung immer dickflüssiger, und schliesslich hinterbleibt die Substanz als glasige, durchsichtige, harte, spröde Masse.

Mischt man den Camphoyl-äthyl-alkohol mit 75-proz. Schwefelsäure und lässt ihn bei gewöhnlicher Temperatur stehen, so erhält man, neben viel Rückstand von polymerer Methylenverbindung, ein Destillationsprodukt von 115—140° unter 9 mm Druck. — Dasselbe, nur mit weniger polymerer Methylenverbindung, erhält man mit 60-proz. Schwefelsäure. — 40-proz. Säure wirkt in der Kälte auf Camphoyl-äthyl-alkohol nicht ein. Beim Erwärmen auf dem Wasserbade aber tritt schon nach einer halben Stunde Orangefärbung und Ausscheidung eines dunkelroten Öles ein. Resultat: Viel polymerer Methylenverbindung neben Destillat 115—140°. — Sirupöse Phosphorsäure wirkt in der Kälte auf den Camphoyl-äthyl-alkohol gar nicht ein. Beim Erwärmen findet bald Lösung statt und hierauf Ausscheidung eines dunkelroten Öles. Es bildet sich nur die polymerisierte Methylenverbindung. — Methylalkoholisches Kali wirkt ähnlich wie Schwefelsäure. Konzentrierte Lösungen bewirken Bildung von viel polymerer Methylenverbindung, während verdünntere Lösungen hauptsächlich die Fraktion 115—140° liefern.

Um das Destillat 115—140° näher zu untersuchen, wurden aus 20 gr desselben unter 9 mm Druck folgende Fraktionen eliminiert: 115—120° 1,4 gr, 120—130° 4 gr, 130—140° 14 gr. Fraktion 1 war sichtlich dickflüssiger als Fraktion 3 und roch stärker terpenartig als die beiden übrigen.

Fraktion 1

0,2596 gr Subst. gaben	0,7154 gr CO ₂ und	0,2592 gr H ₂ O
0,1861 gr Subst. gaben	0,5112 gr CO ₂ und	0,1856 gr H ₂ O
0,2240 gr Subst. gaben	0,6186 gr CO ₂ und	0,2243 gr H ₂ O
C ₁₂ H ₂₀ O	Ber. C 79,94	H 11,18%
C ₁₂ H ₂₂ O ₂	Ber. „ 72,67	„ 11,19%
	Gef. „ 75,18; 74,94; 75,34	„ 11,17; 11,16; 11,20%

Fraktion 2

0,1834 gr Subst. gaben	0,4994 gr CO ₂ und	0,1875 gr H ₂ O
0,1988 gr Subst. gaben	0,5407 gr CO ₂ und	0,1990 gr H ₂ O
C ₁₂ H ₂₀ O	Ber. C 79,94	H 11,18%
C ₁₂ H ₂₂ O ₂	Ber. „ 72,67	„ 11,19%
	Gef. „ 74,29; 74,20	„ 11,44; 11,21%

Fraktion 3

0,2202 gr Subst. gaben	0,5876 gr CO ₂ und	0,2263 gr H ₂ O
0,3080 gr Subst. gaben	0,8215 gr CO ₂ und	0,3107 gr H ₂ O
C ₁₂ H ₂₀ O	Ber. C 79,94	H 11,18%
C ₁₂ H ₂₂ O ₂	Ber. „ 72,67	„ 11,19%
	Gef. „ 72,80; 72,77	„ 11,50; 11,29%

Zunächst zeigen die Analysen, dass Fraktion 3 aus fast reinem Camphoyl-äthylalkohol besteht, während die Werte der Fraktion 2 und 1 sich langsam denen der Methylenverbindung nähern. Durch Interpolation kann leicht berechnet werden, dass Fraktion 1: 34%, Fraktion 2: 22% und Fraktion 3: 1,6% an Methylenverbindung enthalten müssen. Hieraus wiederum lässt sich die Menge der Methylenverbindung, die in 20 gr Destillat 115—140° enthalten ist, mit 1,580 gr berechnen. Auf Fraktion 1 würden 0,476 gr, auf Fraktion 2 0,880 gr und auf Fraktion 3 0,224 gr Methylenverbindung entfallen. Das Destillat 115—140° stellt somit eine 7,9-proz. Lösung der Methylenverbindung in Camphoyl-äthylalkohol dar, denn, dass die zweite Komponente des Flüssigkeitsgemisches aus diesem bestand, wurde ausser durch die Analysen auch chemisch nachgewiesen, durch Überführen in den p-Nitro-benzoyl-ester, welcher sich aus den Fraktionen 2 und 3 in reichlicher Masse bildete und mit dem reinen Ester vollständig übereinstimmte.

Die Unbeständigkeit des Camphoyl-äthylalkohols gegenüber Säuren und Alkalien ist auch die Ursache der Erscheinung, dass beim Verseifen seiner Ester niemals der reine Alkohol, sondern stets Gemenge des Alkohols und der Methylenverbindung in ihrer polymeren Form erhalten werden.

Das Camphoyl-äthylbromid erwies sich gegenüber alkoholischem Kali ziemlich beständig. Auch bei langem Kochen mit diesem Reagens gelang es niemals, eine vollkommen bromfreie Substanz zu erhalten. Die besten Resultate wurden beim Kochen mit Anilin erhalten, wobei sich ziemlich grosse Mengen der polymeren, weissen Methylenverbindung ergaben.

Die optische Untersuchung der Rotationsdispersion (vgl. nachstehende Tabelle) ergab für die Ester des Camphol-carbinols, des Camphoyl-carbinols und des Camphoyl-äthylalkoholes im allgemeinen normale Verhältnisse, nur wenige Ester zeigen Anomalien, die aber nie von bedeutender Art sind. Die spezifischen Drehungen der Ester des Camphol-carbinols sind alle kleiner als die des Alkohols selbst, ferner zeigt sich hier wieder die so oft schon aufgefundene Tatsache¹⁾, dass bei längeren Ketten die rein aliphatischen Ester immer stärker drehen, als die mit einer Phenylgruppe am Ende der Kette;

¹⁾ A. 369, 365 (1909); 395, 128 (1913); 409, 345 (1915); Helv. 8, 857 (1925).

No.	Formel	$[\alpha]_D^{20}$	Mol. Gew.	$[\Delta]_D$	n_D^{20}	λ_c	$[\alpha]_D^{20}$	P. R. D.
-----	--------	-------------------	-----------	--------------	------------	-------------	-------------------	----------

I. Reihe des Camphol-carbinols.

1.	$C_9H_{17} \cdot CH_2 \cdot (CH_2 \cdot OH)^2$	67,18	Mittelwerte: 156,21	104,9	0,02780	679,1	1,933	113,0
2.	$C_9H_{17} \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_2$	46,72	198,24	92,6	0,02700	688,9	1,98	112,4
3.	$C_9H_{17} \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_3$	46,60	212,26	98,9	0,02893	672,8	1,948	114,4
4.	$C_9H_{17} \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$	45,04	226,28	101,9	0,02524	682,4	1,922	108,4
5.	$C_9H_{17} \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$	47,81	260,28	124,4	0,02572	698,2	1,924	109,4
6.	$C_9H_{17} \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$	36,62	274,30	100,5	0,03805	670,8	1,955	122,0
7.	$C_9H_{17} \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$	33,81	288,32	97,5	0,02705	681,8	1,929	112,0
8.	$C_9H_{17} \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH=CH \cdot C_6H_5$	41,25	286,31	118,1	0,02742	680,9	1,928	112,8
					0,04198	658,9	2,002	135,0

II. Reihe des Camphol-carbinols.

1.	$C_9H_{17} \cdot CO \cdot CH_2 \cdot OH$	87,16	Mittelwerte: 184,22	160,6	0,01434	699,1	1,875	83,24
2.	$C_9H_{17} \cdot CO \cdot (CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_2)$	63,28	226,25	143,2	0,03101	675,2	1,947	118,90
3.	$C_9H_{17} \cdot CO \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_3$	62,28	240,26	149,6	0,01743	697,8	1,857	92,06
4.	$C_9H_{17} \cdot CO \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$	58,32	254,29	148,3	0,01669	698,2	1,888	90,19
5.	$C_9H_{17} \cdot CO \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$	38,33	288,28	110,5	0,01527	697,9	1,879	86,25
6.	$C_9H_{17} \cdot CO \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$	49,90	302,31	150,8	0,02249	747,6	1,879	—
7.	$C_9H_{17} \cdot CO \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$	45,27	316,32	143,2	0,01477	702,1	1,873	85,34
8.	$C_9H_{17} \cdot CO \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$	43,92	316,32	138,9	0,01016	706,7	1,858	71,92
					0,01154	692,7	1,879	74,40

III. Reihe des Camphol-äthylalkohols.

1.	$C_9H_{17} \cdot CO \cdot CH=CH \cdot OH$	59,85	Mittelwerte: 196,22	117,4	-0,0129	742,1	1,778	17,16
2.	$C_9H_{17} \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$	52,94	198,24	104,9	0,000567	720,6	1,823	—
3.	$C_9H_{17} \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_2$	43,35	240,26	104,2	-0,01310	742,3	1,778	—
4.	$C_9H_{17} \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_3$	42,48	254,29	108,0	-0,00795	760,7	1,768	—
5.	$C_9H_{17} \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$	40,64	268,30	109,05	-0,01361	744,6	1,776	—
					-0,01210	739,5	1,782	—

IV. Camphol-glykol und Bromide.

1.	$C_9H_{17} \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot OH$	47,60	186,24	89,7	-0,00254	742,1	1,810	—
2.	$C_9H_{17} \cdot CO \cdot CH_2 \cdot Br$	63,77	247,13	157,6	0,05343	642,3	2,067	148,5
3.	$C_9H_{17} \cdot CO \cdot CH \cdot Br$	73,75	326,04	240,4	0,08921	603,8	2,266	173,1
4.	$C_9H_{17} \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot Br$	49,77	261,15	130,0	0,00148	717,5	1,823	27,61

diese letztere verliert, wenn sie sich vom asymmetrischen Komplex entfernt, sehr rasch ihre Wirksamkeit. Die Rotationsdispersion dieser Ester ist normal, nur der Zimtsäure-ester zeigt eine kleine, wahrscheinlich „relative“ Anomalie.

Ganz ähnlich liegen die Dinge bei den Estern des Camphoyl-carbinols, wir sehen hier die viel stärkere Drehung des Alkohols selbst, ferner drehen auch hier die Ester der Phenylelessigsäure und der Hydrozimtsäure deutlich schwächer als die ihnen entsprechenden Ester der Propion- und der Buttersäure. Die Bestimmung der Rotationsdispersion ergab für den Alkohol selbst Zahlen, welche stark von denen der Ester abweichen, wofür wir noch keine Erklärung haben. Der Benzoyl-ester allein besitzt eine Anomalie mit negativem λ_0^2 , allerdings wurde er in Benzollösung polarisiert, aber der ebenfalls in Benzol untersuchte Hydrozimtsäure-ester zeigt eine solche Anomalie nicht. Der Benzoyl-ester zeigt in der Tat eine, wenn auch nicht sehr bedeutende komplexe Anomalie, das Gleiche gilt auch für den Acetyl-ester des Camphoyl-äthyl-alkoholes.

Basel, Anstalt für Organische Chemie.

**Bemerkungen zur Arbeit von Ernst Waser:
Untersuchungen in der Phenylalanin-Reihe VI. Decarboxylierung
des Tyrosins und des Leucins**

von Géza Zemplén.

(13. XII. 25.)

Im letzten Heft Nr. 6 der *Helvetica Chimica Acta*, **8**, 758, beschäftigt sich Herr *F. Waser* mit einer von mir angemeldeten und mir erteilten deutschen Patentschrift¹⁾, mit der Bemerkung, dass mein Verfahren zur Darstellung von Tyramin aus Tyrosin nichts weiter als das von *Graziani*²⁾ publizierte und bekannte Erhitzen des Tyrosins in Gegenwart von Diphenylmethan darstellt. Er stützt diese Meinung offenbar auf ein falsch gelesenes Wort, und kritisiert sogar den Vorprüfer des Deutschen Patentamtes, selbstverständlich mit Unrecht.

Weder im Wortlaut meiner Patentbeschreibung, noch in dem im Chemischen Zentralblatt erschienenen Auszug³⁾ steht nämlich irgend etwas über Diphenylmethan. Das Wort Diphenylmethan kommt dabei überhaupt nicht vor. Ich schlug aus verschiedenen hier nicht näher zu erörternden Gründen Diphenylamin, aber nicht Diphenylmethan als Schmelzmedium vor. Das Diphenylamin hat bei der Ausführung der Operation ganz besondere Vorteile und ermöglicht die Überführung des Tyrosins in Tyramin in beliebigen Mengen schon bei einer Temperatur von 210—230°.

Nach alledem darf man meines Erachtens nicht mehr mit Recht fragen, ob dem Vorprüfer im Deutschen Patentamt die Arbeiten von *Graziani* unbekannt waren.

Budapest, Org.-chem. Institut der techn. Hochschule.

¹⁾ D. R. P. 389 881, Kl 12 q., 9. Februar 1924.

²⁾ *F. Graziani*: R. A. L. [5] **24**, I. 822, 936 (1915); [5] **25**, I. 509 (1916).

³⁾ C. **1924**, II. 888.

Die Konfiguration des *d*-Quercits

von P. Karrer.

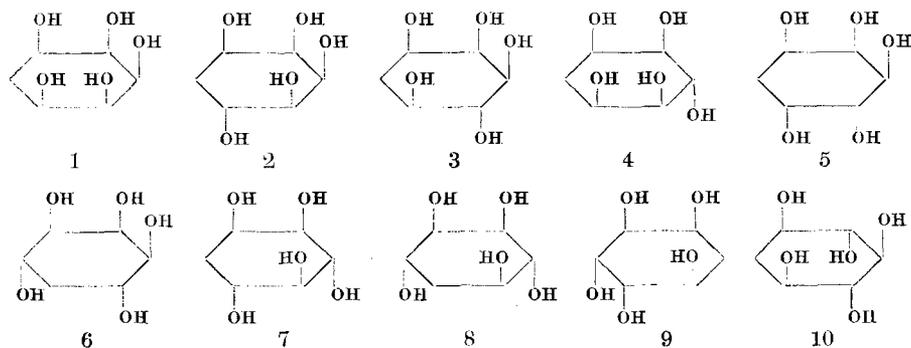
(29. XII. 25.)

Versuche, die Konfiguration des Meso-Inosits und Quercits auf analoger Grundlage zu ermitteln, wie es kürzlich bei der Chinasäure geschah¹⁾, führten zunächst nicht zum Ziel, da es nicht gelang, inaktiven Inosit und Quercit mit Aceton oder Benzaldehyd zu kondensieren; diese Versuche werden noch fortgesetzt.

Es gelingt indessen wenigstens für den gewöhnlichen *d*-Quercit auf Grund des schon bekannten Tatsachenmaterials die Konfiguration auf zwei Möglichkeiten einzuengen.

Zur Frage der Quercitkonfiguration haben sich, so weit wir sehen konnten, zum letztenmal *Power* und *Tutin* geäußert (1904)²⁾, die der Meinung waren, es lasse sich dem Quercit keine bestimmte Konfiguration zuweisen.

Für eine Verbindung vom Typus des Quercits kommen 10 cis-trans-isomere Konfigurationsformeln in Frage, denen folgende Schemata entsprechen (der Übersichtlichkeit halber sind nur die 5 Hydroxyle eingezeichnet).



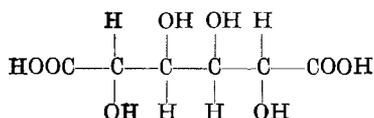
Von diesen fallen 1, 4, 6 und 10, weil symmetrisch gebaut, ausser Betracht. Zwischen den übrigen 6 (racemischen, spaltbaren) lässt sich auf Grund des von *Kiliani*³⁾ vor langer Zeit durchgeführten Abbaus des Quercits zu Schleimsäure, der durch Oxydation mit Salpetersäure recht glatt gelingt, eine engere Auswahl treffen.

¹⁾ P. Karrer, *Rose Widmer* und P. Riso, *Helv.* **8**, 195 (1925).

²⁾ *Proc. Chem. Soc.* **20**, 87 (1904), citiert nach C. **1904**, I, 1604.

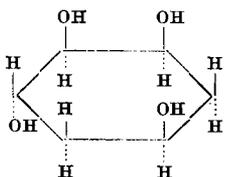
³⁾ *Kiliani* und *Scheibler*, *B.* **22**, 517 (1889).

Dieselben Stellungen, wie sie die 4 Hydroxyle in der Schleimsäure innehaben:

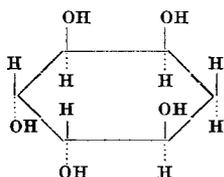


besitzen nur die OH-Gruppen der Konfigurationsformeln 8 und 9, von denen somit eine diejenige des natürlichen *d*-Quercits sein muss.

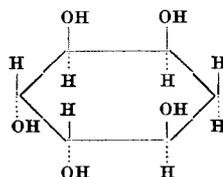
Vergleicht man die Formeln 8 und 9 mit jener des aktiven Inosits, so sieht man, dass alle drei in der Konfiguration sämtlicher asymmetrischer Kohlenstoffatome übereinstimmen. Formel 8 und 9 unterscheiden sich vom aktiven Inosit nur durch das Fehlen eines Hydroxyls.



Formel 8 für Quercit



d-Inosit



Formel 9 für Quercit.

Der *d*-Quercit entspricht somit konfiguratив dem aktiven Inosit (Galaktose-konfiguration). Es liegt hier ein neues hübsches Beispiel für konfigurative Übereinstimmung verwandter Naturstoffe vor.

Der Widerstand, den *d*-Quercit trotz Vorhandensein zweier *cis*-ständiger Hydroxyle der Kondensation mit Aceton, Benzaldehyd oder der Methylierung¹⁾ entgegensetzt, zeigt, dass aus dem mangelnden Kondensationsbestreben des Meso-Inosits zu Aceton keine Schlüsse auf die Stellung seiner Hydroxylgruppen gezogen werden dürfen.

Zürich, Chemisches Institut der Universität.

¹⁾ Herzig und Ortony, Arch. Pharm. 258, 91 (1920).

Höhere Terpenverbindungen XXVII ¹⁾. Zur Kenntnis der Azulene

von L. Ruzicka und E. A. Rudolph ²⁾.

(29. XII. 25.)

Es ist schon seit langem bekannt, dass gewisse ätherische Öle mehr oder weniger tief blau gefärbt sind und dass man ferner durch einfache Operationen, wie z. B. Erhitzen auf höhere Temperatur oder Behandeln mit Säuren, bei manchen farblosen ätherischen Ölen eine Blaufärbung hervorrufen kann³⁾. Erst die Beobachtung von A. E. Sherndal⁴⁾, dass die Träger der blauen Farbe in beiden Fällen mit starken Säuren Additionsverbindungen liefern, woraus sie durch Verdünnen mit Wasser wieder abgeschieden werden können, ermöglichte die Isolierung derselben. Sherndal stellte so den blauen Körper des natürlichen Cubebenöls und des Campheröls wie auch den durch Erhitzen des farblosen Gurjunbalsamöls mit Essigsäure-anhydrid und Schwefelsäure künstlich erzeugten blauen Körper her. Die Produkte lieferten in beiden Fällen ein schwarzes Pikrat, das bei 118° (Cubeben- und Campheröl) bzw. 122° (Gurjunbalsamöl) schmolz. Genauer untersucht wurde nur das Produkt aus Cubebenöl; es erwies sich auf Grund einer Titration als das Monopikrat eines Kohlenwasserstoffs C₁₅H₁₈, dessen Zusammensetzung durch Analyse des aus der flüssigen Phosphorsäureadditionsverbindung regenerierten (aber nicht übers krystallisierte Pikrat gereinigten) Kohlenwasserstoffs ermittelt wurde. Durch katalytische Reduktion mit kolloidem Palladium erhielt Sherndal daraus einen Kohlenwasserstoff C₁₅H₂₆⁵⁾, der als gesättigter tricyclischer Körper vom Typus gewisser Dihydro-sesquiterpene angesprochen wurde. Im Zusammenhang mit der Pikratbildung hielt Sherndal das Azulen für einen aromatischen tricyclischen Kohlenwasserstoff, enthaltend einen Benzolring und eine Doppelbindung (vom Typus der Formel II).

Später isolierte Augspurger⁶⁾ in der gleichen Weise aus Schafgarbenöl einen blauen Kohlenwasserstoff C₁₅H₁₈, den er mit kolloidem Palladium zu einem Dekahydroprodukt⁷⁾ C₁₅H₂₈ reduzierte. Dieser

¹⁾ XXVI. Mitt. vgl. Helv. **8**, 637 (1925).

²⁾ Vgl. Diss. Rudolph, Zürich 1925. Im Hinblick auf die kürzliche Publikation von Herzenberg und Ruhemann (vgl. unten) sei hervorgehoben, dass diese Abhandlung einen Auszug aus der Rudolph'schen im Juli 1925 von der Techn. Hochschule in Zürich genehmigten Dissertation darstellt.

³⁾ Über die ältere Literatur vgl. z. B. Semmler, Ätherische Öle, Leipzig 1906, III. Band, 260 ff.

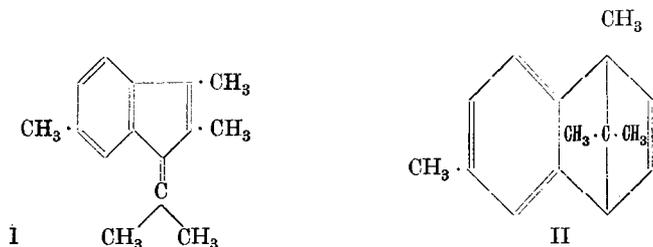
⁴⁾ Am. Soc. **37**, 167 und 1537 (1915).

⁵⁾ Derselbe wurde allerdings nicht analysiert.

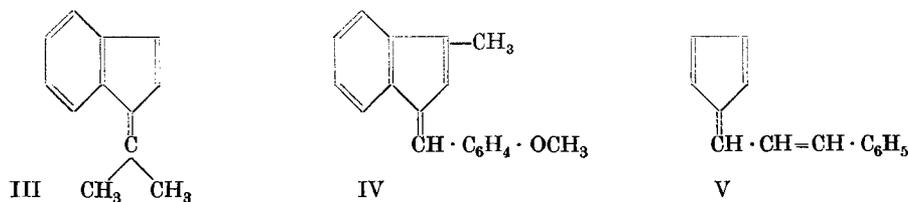
⁶⁾ Science (N. S.) **42**, 100 (1915), nach dem Zitat bei Kremers.

⁷⁾ Es ist nicht sicher, ob dieser Kohlenwasserstoff analysiert wurde. Vergl. Anm. 2 auf Seite 122.

Kohlenwasserstoff wurde dann von *R. E. Kremers*¹⁾ genauer untersucht. Der Smp. des Pikrats wird zwischen 110—115° liegend angegeben. Für das Produkt der katalytischen Hydrierung des Azulens nimmt *Kremers* gleichfalls (allerdings ohne Analyse) die Formel $C_{15}H_{28}$ an. Bei der Oxydation des Azulens mit Kaliumpermanganat glaubte *Kremers* die Bildung von Aceton und einer methylierten Phtalsäure nachgewiesen zu haben und erteilt so dem Azulen die hypothetische Formel I (bzw. Analoga derselben).



Abgesehen davon, dass die Angaben *Kremers* über die Oxydation des Azulens nicht stichhaltig sind²⁾, ist es nach unseren Kenntnissen über den Zusammenhang zwischen Farbe und Konstitution ausgeschlossen, dass Körper vom Typus II überhaupt gefärbt, geschweige denn blau sein könnten. Aber auch Verbindungen vom Typus I eines alkylierten Benzofulvens können keine blaue Farbe aufweisen, denn



das von *Courtot*³⁾ hergestellte Dimethyl-benzofulven III ist nur hellgelb. Und dass auch die weitere Substitution des Dimethyl-benzofulvens durch drei Methylgruppen, wie sie *Kremers* im Azulen annimmt, keine nennenswerte Farbvertiefung hervorbringen kann, folgt schon aus dem Umstande, dass sogar durch relativ stark farbvertiefende Gruppen substituierte Benzo-fulvene, wie z. B. das Methyl-anisyl-benzofulven (IV) von *Thiele* und *Bühner*⁴⁾, auch nur gelb gefärbt sind.

Die Untersuchung des Azulens wurde von uns in Angriff genommen, nicht nur wegen des hohen Interesses, den es für das Problem des Zusammenhangs zwischen Farbe und Konstitution bietet, sondern auch wegen seines vermutlichen Zusammenhanges mit den Sesquiterpenverbindungen. Ist doch das Azulen mit dem wichtigsten Grundkörper der Sesquiterpene, dem Cadalin, isomer und bei der Dehydrierung

¹⁾ Am. Soc. **45**, 717 (1923).

²⁾ Vgl. weiter unten.

³⁾ Ann. Chim. [9] **4**, 157 (1915).

⁴⁾ A. **347**, 249 (1906).

mancher Sesquiterpenverbindungen mit Schwefel bildet sich anstatt oder neben Cadalin ein blauer Körper, woraus die Herstellung eines Pikrats von den Eigenschaften des Azulenpikrats gelang¹⁾.

Als Ausgangsprodukte für die Gewinnung der nötigen Mengen Azulen wurden die zwei blauensten der im Handel befindlichen ätherischen Öle, das Schafgarben- und das Kamillenöl, benützt. Während ein Azulen bisher nur aus den drei oben erwähnten ätherischen Ölen (dem Cubeben-, Campher- und Schafgarbenöl) sowie dem Öl von *Artemisia arborescens*²⁾ in Form des Pikrats isoliert wurde, ohne dass dabei allerdings ein direkter Vergleich der verschiedenen Pikrate durch Mischschmelzpunkte erwähnt wäre, konnten wir jetzt durch Schmelzpunkt und Mischprobe des Pikrats und Styphnats zeigen, dass im Kamillen- und Schafgarbenöl der gleiche blaue Kohlenwasserstoff $C_{15}H_{18}$ enthalten ist.

Zur Isolierung wurden die *Sherndal-Kremers'schen* Angaben benützt, nur wurde anstelle der zweimaligen Reinigung über die flüssige Phosphorsäureverbindung vorgezogen, das einmal aus der Phosphorsäureverbindung regenerierte Produkt weiter durch Überführung ins Pikrat und Spaltung des letzteren zu reinigen. Man war so sicherer, ein von anderen Beimengungen freies Azulenpräparat erhalten zu können. Das Kamillenöl ist infolge seines Gehaltes von mindestens 4,5% Azulen³⁾ wohl das azulenreichste ätherische Öl, das Schafgarbenöl ist jedoch trotz des etwa dreimal geringeren Azulengehaltes das billigere Ausgangsmaterial.

Die Bruttoformel des Azulens war bisher nur durch die Analysen des nicht übers Pikrat gereinigten Kohlenwasserstoffs gestützt. Diese Formel konnte jetzt bestätigt werden durch Analyse des aus dem Pikrat regenerierten Präparats und durch solche des Pikrats selbst und des Styphnats.

Es wurde zunächst versucht, ob sich nicht das Azulen durch Einwirkung von Säuren in einen stabileren Körper isomerisieren liesse, z. B. durch Verschiebung von Doppelbindungen an einem vielleicht vorhandenen Cyclohexan-ring in einen aromatischen Körper. Hauptsächlich die Einwirkung von Ameisensäure wurde in dieser Richtung untersucht, jedoch ohne Erfolg. Bei tiefer Temperatur und unter gelinden Bedingungen ist das Azulen gegenüber Ameisensäure (wie überhaupt gegenüber starken Säuren) sehr beständig, beim Erwärmen tritt als die einzige beobachtete Einwirkung eine Polymerisation zu amorphen Produkten ein, die sich nicht destillieren lassen.

Weiter wurde die Oxydation des Azulens mit Kaliumpermanganat durchgeführt, um die Angaben *Kremers* zu prüfen. Derselbe glaubte

¹⁾ *Ruzicka und Pontalti*, *Helv.* **6**, 859 ff. (1923).

²⁾ *G. Pellini*, *C.* **1923**, IV. 609.

³⁾ Da bei der Phosphorsäurebehandlung ein Teil des Azulens verschmiert wird, ist der wirkliche Gehalt wohl etwas höher.

aus einer positiv ausgefallenen Jodoformprobe auf die Anwesenheit von Aceton im Oxydationsprodukt des Azulens schliessen zu dürfen; ausserdem erhielt *Kremers* in Spuren eine feste Säure, die auf Grund einer Farbenreaktion als methylierte Phtalsäure angesprochen wurde. Es sei aber gleich betont, dass sich bei Richtigkeit der *Kremers*'schen Azulenformel eine aromatische Carbonsäure nicht nur in Spuren, sondern praktisch quantitativ bilden müsste. Es ist nun Tatsache, dass das Azulen schon bei gewöhnlicher Temperatur von verdünnter Kaliumpermanganatlösung nahezu vollständig zu kleineren Bruchstücken, einem Gemisch niederer Fettsäuren und Kohlendioxyd abgebaut wird, wobei sich weder Aceton noch eine Phtalsäure nach den üblichen Isolierungs- und Nachweismethoden beobachten liessen. Es ist also *im Azulen kein aromatischer Ring* vorhanden. Die Mengen fester Oxydationsprodukte, die so aus Azulen entstehen, sind so ausserordentlich gering, und dazu noch stark schmierig, dass deren Bildung möglicherweise auf eine Oxydation der beigemengten Polymerisationsprodukte zurückzuführen sein wird. Da es an und für sich sehr wenig wahrscheinlich ist, bei einem Körper mit angehäuften nichtaromatischen Doppelbindungen durch andere Abbaumethoden für die Konstitutionsaufklärung wichtige Resultate zu erzielen, so wurde weiter versucht, Hydrierungsprodukte des Azulens herzustellen, um dann aus den weniger Doppelbindungen enthaltenden Kohlenwasserstoffen vielleicht leichter grössere Abbaustücke erhalten zu können.

Sherndal erwähnt, dass Azulen von Natrium und Alkohol nicht angegriffen werde. *Kremers*, der diese Angabe bestätigt, hebt noch die Beständigkeit des Azulens gegen Aluminiumamalgam hervor, während dagegen bei der Einwirkung von Natriumamalgam Entfärbung eintritt. Es liegt natürlich ein Widerspruch darin, dass das Azulen vom schwächeren Reduktionsmittel (Natriumamalgam) entfärbt und vom stärkeren (Natrium und Alkohol) nicht angegriffen werden soll. Wir haben nun eine Reihe von Reduktionsversuchen des Azulens mit Natrium unter verschiedenen Bedingungen durchgeführt und dabei jedesmal eine Entfärbung, oder wenigstens Verschwinden der blauen Farbe und Auftreten einer ganz schwachen schmutzig grünlichen Färbung beobachtet. Das mittels Natrium und feuchtem Äther sowie Natrium und Äthylalkohol erhaltene Reduktionsprodukt besteht aus in Petroläther unlöslichen amorphen Produkten, die sich nicht destillieren lassen und aus einem in Petroläther löslichen farblosen Öl, das sich bei der Destillation im Hochvakuum teilweise zu amorphen, nicht destillierbaren Produkten zersetzt und teilweise ein in der Regel (aber nicht immer) blaues Destillat liefert. Es wurde daher von einer genaueren Untersuchung dieser Produkte abgesehen und versucht, durch noch energischere Reduktion zu gesättigteren und somit beständigeren Hydrierungsstufen zu gelangen. Dies konnte auch durch Natrium und Amylalkohol erzielt werden. Das so aus Azulen

erhaltene Hydrierungsprodukt zeigt zwar noch, aber auf ein erträglicheres Mass zurückgeführt, die Eigenschaften der Produkte der oben erwähnten gelinderen Reduktionsprozesse. Der destillierbare Teil war auch bei wiederholtem Erhitzen mit Natrium und Kalium nicht von einem geringen Sauerstoffgehalte (ca. $\frac{3}{4}\%$) zu befreien. Bei Berücksichtigung des letzteren besitzt er die Zusammensetzung eines Hexahydro-azulens $C_{15}H_{24}$ und ist so mit den gewöhnlichen Sesquiterpenen isomer; die physikalischen Konstanten deuten auf einen bicyclischen Körper und entsprechen annähernd denen der Hydro-naphtalinderivate unter den Sesquiterpenen. Dass aber hier kein Kohlenwasserstoff vorliegt, zeigte das Ergebnis der Dehydrierung mit Schwefel. Das farblose Hexahydro-azulen reagiert bei 180° eher noch energischer mit Schwefel als die Sesquiterpene und liefert dabei ein tiefblaues Destillat, woraus sich Azulen in Form seines Pikrats isolieren liess. Die Hydrierungsprodukte des Azulens neigen also durchwegs leicht zur Wasserstoffabspaltung und Rückbildung des blauen Grundkörpers. Beim Oxydieren mit Kaliumpermanganat lieferte das Hexahydro-azulen ein Gemisch von Oxydationsprodukten, woraus bisher noch nichts für die Konstitutionsaufklärung brauchbares herausgearbeitet werden konnte¹⁾.

Die tiefblaue Farbe des Azulens erlaubt nicht die Lichtbrechung und die Molekularrefraktion desselben zu bestimmen, so dass man zur Ermittlung der Zahl der Doppelbindungen und Ringe auf die Untersuchung der farblosen Hydrierungsprodukte des Azulens angewiesen ist. In dieser Beziehung widersprechen sich, wie eingangs erwähnt wurde, die Angaben von *Sherndal* einerseits und von *Augspurger* sowie *Kremers* andererseits. Diese Forscher haben das Hydrierungsprodukt allerdings nicht analysiert²⁾, sondern die Formel aus dem beobachteten Volumen des bei der katalytischen Hydrierung des Azulens aufgenommenen Wasserstoffs abgeleitet. Es liegt noch ein anderer Widerspruch in ihren Angaben vor, insofern *Kremers* für sein angebliches Dekahydro-azulen $C_{15}H_{28}$ die gleichen physikalischen Konstanten anführt wie *Sherndal* für sein Oktohydroprodukt $C_{15}H_{26}$ (vgl. Tabelle II). Wir erhielten nun tatsächlich bei der katalytischen Hydrierung des Azulens einen Kohlenwasserstoff, der die Zusammensetzung $C_{15}H_{26}$ und die gleichen Daten, wie sie *Sherndal* und *Kremers* angeben, besitzt. Die Molekularrefraktion desselben stimmt am besten für einen bicyclischen einfach ungesättigten Kohlenwasserstoff. Wenn also im Azulen kein besonderes tricyclisches System vorliegen sollte, das bei seinen Hydrierungsprodukten eine so beträchtliche Exaltation der Molekularrefraktion bedingt, die etwa einer Doppelbindung entspricht, so muss man annehmen, dass in allen diesen Kohlenwasserstoffen eine schwer hydrier-

¹⁾ Der Versuch müsste allerdings zur endgültigen Klärung nochmals mit einer grösseren Materialmenge wiederholt werden.

²⁾ Diese Bemerkung bezieht sich nur auf die Arbeiten von *Sh.* und *Kr.*, da uns die Originalabhandlung von *Augspurger* nicht zugänglich war.

bare Doppelbindung enthalten ist¹⁾, wie sie ab und zu bei gewissen höheren Terpenverbindungen beobachtet wurde. Für die Wahrscheinlichkeit der letzteren Annahme wird noch weiter unten ein Stützpunkt angeführt.

Es war also durch die bisherige Untersuchung des Azulens kein fester Anhaltspunkt darüber zu gewinnen, ob dieser Kohlenwasserstoff mit den Sesquiterpenen in einem näheren Zusammenhange steht. Zur weiteren Beleuchtung dieser Frage gingen wir daher zur Reindarstellung der aus gewissen Sesquiterpenen erhältlichen blauen Kohlenwasserstoffen, um dieselben mit dem Azulen genauer vergleichen zu können. Schon ein oberflächlicher kolorimetrischer Vergleich zeigte, dass von den bisher bei der Blaufärbung von Sesquiterpenen angewandten Agentien die Schwefeldehydrierung die intensivste Farbe hervorruft. Es konnten so auch *Ruzicka* und *Pontalti* (l. c.), wie schon oben

Tabelle I.

Azulen aus	Abkürzg.	$d_4^{20\ 2)}$	Smp. des Pikrats	Mischprobe mit Pikrat von:	Smp. des Styphnats	Mischprobe m. Styphnat von:
Cubebenöl . . (<i>Sherndal</i>)	—	0,9778	118°	—	—	—
Schafgarbenöl . (<i>Kremers</i>)	—	0,9917	110—115°	—	—	—
Schafgarbenöl . (i. dies. Abh.)	S. A.	0,9883	115°	—	95°	—
Kamillenöl . . (i. dies. Abh.)	Ch. A.	0,9881	115°	S. A. 115°	92°	S. A. 93°
Guajol (i. dies. Abh.)	G. A.	0,9743	122° ³⁾	S. A. 106-8°	105°	—
Eucalypt. Globulusöl . . (i. dies. Abh.)	E. A.	—	118° ³⁾	G. A. 120-1° S. A. 105-8°	122°	G. A. 105-10°

Tabelle II.

Oktohydro-azulen $C_{15}H_{26}$ aus:	$d_4^{20\ 2)}$	$n_D^{20\ 2)}$	M_D gef.	M_D ber. für $C_{15}H_{26} \sqrt{\frac{1}{1}}$	M_D ber. für $C_{15}H_{26}$
Cubebenöl . . . (<i>Sherndal</i>)	0,8935	1,4900	66,23	66,60	64,87
Schafgarbenöl . . (<i>Kremers</i>)	0,8936	1,4878	66,33	66,60	64,87
Schafgarbenöl . . (i. dies. Abh.)	0,8932	1,4856	66,16	66,60	64,87
Guajol (i. dies. Abb.)	0,8872	1,4884	66,38	66,60	64,87

¹⁾ Es ist wohl wahrscheinlich, dass diese bei energischeren Reaktionsbedingungen hydriert werden könnte. ²⁾ Ungerechnet aus den Originalwerten.

³⁾ Die von *Ruzicka* und *Pontalti* (l. c.) angeführten Smp., die mit kleinen Substanzmengen bestimmt wurden, sollen durch obige ersetzt werden. Vergl. bezüglich der Smp.-Bestimmung Anm. 2 auf Seite 127.

Tabelle III.

Dihydro-guajen . . (i. dies. Abh.)	$d_4^{20} = 0,8955$	$n_D^{20} = 1,4894$	M_D ber. f. $C_{15}H_{26}$ \bar{M} 66,60, gef. 66,44
Tetrahydro-guajen . (Semmler u. Risse)	$d_4^{20} = 0,8806$	$n_D^{20} = 1,4784$	M_D ber. f. $C_{15}H_{28}$ 67,07, gef. 67,00

erwähnt wurde, in zwei Fällen¹⁾, bei der Dehydrierung sowohl des Guajols als der tiefsiedenden Sesquiterpene des Eucalyptus-globulus-öls, schwarze Pikrate von den Eigenschaften des Azulenpikrats erhalten, deren genauere Untersuchung wir jetzt an die Hand nahmen.

Beim Behandeln mit Schwefel wurde aus diesen beiden Materialien²⁾ ein tief blau gefärbtes Dehydrierungsprodukt erhalten, woraus durch Schütteln mit konzentrierter Phosphorsäure der blaue Bestandteil, wenn auch etwas weniger rasch als bei Kamillen- oder Schafgarbenöl, vollständig entfernt werden konnte. Durch Zerlegen mit Wasser wird der blaue Körper aus der Phosphorsäureverbindung wieder regeneriert und dann zur weiteren Reinigung ins Pikrat übergeführt und daraus mit Alkali wieder abgeschieden. Es werden so in beiden Fällen tiefblaue Kohlenwasserstoffe erhalten, die vollständig schwefelfrei sind, ungefähr den gleichen Sdp. wie Azulen aufweisen und auf Grund der Analyse der Kohlenwasserstoffe selbst wie auch der Pikrate gleichfalls die Formel $C_{15}H_{18}$ besitzen. Um diese Kohlenwasserstoffe miteinander sowie mit dem im Schafgarben- und Kamillenöl enthaltenen Azulen vergleichen zu können, wurden die Pikrate und Styphnate derselben verglichen. Die Resultate sind in der Tabelle I zusammengestellt. Es erhellt daraus, dass die beiden neuen Kohlenwasserstoffe vom natürlichen Azulen verschieden sind. Ob auch das aus Eucalyptus Globulus-öl entstandene Azulen von dem aus Guajol vollständig verschieden ist, mag vorläufig dahingestellt bleiben, da die Derivate beider keine Schmelzpunktsdepression geben³⁾, Man kann auch nicht mit vollständiger Sicherheit entscheiden, ob alle Azulene wirklich einheitlich sind, da die Schmelzpunktsbestimmungen der Pikrate und Styphnate mit einigen Schwierigkeiten verbunden sind⁴⁾.

¹⁾ Bei der von *Ruzicka* und *Balas*, *Helv.* **6**, 864 (1923) untersuchten Dehydrierung der Gurjunene mit Schwefel entsteht anscheinend weniger des blauen Körpers als in den beiden anderen Fällen. Da kürzlich *Herzenberg* und *Ruhemann*, *B.* **56**, 2258 (1925), bei der katalytischen Dehydrierung der Gurjunene bis zu 4% eines blauen Kohlenwasserstoffes erhielten, so folgt daraus, dass der Schwefel anscheinend durch die in grosser Menge in dem Gurjunengemisch enthaltenen Kohlenwasserstoffe, die nicht zum blauen Kohlenwasserstoff dehydriert werden, für andere Reaktionen verbraucht wird.

²⁾ Das Guajol wurde vorher in Guajen umgewandelt.

³⁾ Da die Styphnate, die einen wesentlich verschiedenen Smp. aufweisen, aus äusseren Gründen leider nicht analysiert werden konnten, so soll die Entscheidung über deren wirkliche Verschiedenheit zurückgestellt werden.

⁴⁾ Vergl. Anm. 2 auf Seite 127 und 128.

Zur einfacheren Kennzeichnung sei das Azulen des Kamillen- und Schafgarbenöls als Chamazulen, das aus Guajol erhaltene als Guajazulen und das aus Eucalyptus Globulus-öl als Eucazulen¹⁾ bezeichnet. Das Guajazulen entsteht aus dem Guajen in mindestens 20-proz. Ausbeute (gereinigt über das Pikrat) und da nebenbei noch eine beträchtliche Menge nicht vollständig dehydrierten Materials zurückgewonnen werden kann, so ist die tatsächliche Ausbeute noch höher. Das Eucazulen bildet sich in etwa 4-proz. Ausbeute aus den gesamten Sesquiterpenen des Eucalyptus Globulus-öls. Da aber das Hauptprodukt der Dehydrierung im letzteren Falle Cadalin ist und man natürlich nicht wissen kann, in welcher Menge der das Eucazulen liefernde Kohlenwasserstoff im Sesquiterpengemisch enthalten ist, so lässt sich die tatsächliche Ausbeute beim Bildungsprozess des Eucazulens nicht angeben.

Von besonderer Wichtigkeit ist die Bildung eines azulenähnlichen Körpers aus Guajol, da in letzterem ein wohldefiniertes, gut krystallisiertes Ausgangsmaterial, allerdings noch unbekannter Konstitution, vorliegt. Da die bisherigen Untersuchungen des Chamazulens nur wenig Aussicht zu einer einigermaßen leicht durchzuführenden Konstitutionsaufklärung desselben erkennen lassen, so wird uns die genauere Untersuchung des Guajols voraussichtlich in einfacherer Weise mit dem Kohlenstoffgerüst eines Azulens bekannt machen. Aber schon jetzt konnte mit Hilfe des Guajols und Guajazulens die Frage nach der Ringzahl des Chamazulens, wenn auch nur in indirekter Weise, weiter geklärt werden. Vorausgeschickt sei zunächst folgendes.

Das Guajol $C_{15}H_{26}O$ selbst ist auf Grund der Molekularrefraktion sowie der Bildung eines Glycerins $C_{15}H_{26}O(OH)_2$ bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat ein bicyclischer einfach ungesättigter Alkohol²⁾. Man hat zwar noch nicht versucht, daraus durch katalytische Hydrierung in neutraler Lösung die Dihydroverbindung herzustellen, aber *Semmler* und *Mayer* haben bei der Durchführung dieser Reaktion in essigsaurer Lösung ein Tetrahydro-guajen erhalten³⁾ (vgl. die Daten in Tabelle III). Wir unterzogen das aus Guajol durch Wasserabspaltung hergestellte Guajen der katalytischen Hydrierung unter den gleichen Bedingungen (in Gegenwart von Platinschwarz in Essigesterlösung), wie sie bei der Gewinnung des Oktohydro-chamazulens angewendet wurden. Es bildete sich dabei nur ein Dihydro-guajen⁴⁾, woraus also folgt, dass die eine Doppelbindung des Guajens wesentlich schwerer zu

¹⁾ Dieses wurde nur in kleiner Menge hergestellt und hisher nicht eingehender untersucht.

²⁾ *Semmler* und *Mayer*, B. **45**, 1391 (1912).

³⁾ Ein analoger Verlauf der Hydrierung bei tertiären Sesquiterpenalkoholen in essigsaurer Lösung wurde von *Semmler* und seinen Mitarbeitern wiederholt beobachtet.

⁴⁾ Unter energischeren Bedingungen müsste sich daraus natürlich das Tetrahydroguajen bilden.

hydrieren ist als die andere. Wir haben vorläufig verzichtet, durch energischere Reaktionsbedingungen eine vollständige Hydrierung des Dihydro-guajens wie auch des damit isomeren Oktohydro-chamazulens zu erzwingen (z. B. durch Arbeiten in Eisessiglösung oder bei hoher Temperatur), da unter solchen Bedingungen auch labile Ringbindungen aufgehoben und mithydriert werden können¹⁾, wodurch das Resultat an Beweiskraft stark einbüßen würde. Da nun das Oktohydro-chamazulen und Dihydro-guajen die praktisch gleichen physikalischen Konstanten²⁾ (und mithin auch die gleiche Molekularrefraktion) aufweisen, so ist anzunehmen, dass auch das Oktohydro-chamazulen und mithin das Chamazulen selbst bicyclisch sein müssen. Wesentlich bekräftigt wird dieser Schluss noch durch die praktische Identität der Absorptionsspektren der beiden Azulene (vgl. weiter unten). Es müssen danach beide einen sehr ähnlichen Bau, sicher jedoch die gleiche Zahl und wohl auch gleiche oder sehr ähnliche Anordnung der Doppelbindungen besitzen.

Es erhebt sich jetzt nur noch die Frage, ob nicht vielleicht das Guajazulen einen tricyclischen Körper vorstellt, entstanden durch Bildung eines dritten Ringsystems beim Behandeln des Guajens mit Schwefel. Zur Entscheidung wurde auch Guajazulen in Essigesterlösung katalytisch hydriert und dabei wieder nur ein Oktohydro-derivat erhalten, das nach seiner Molekularrefraktion bicyclisch, einfach ungesättigt ist. Danach muss also Guajazulen gleichfalls bicyclisch sein.

Von Interesse war es, noch zu untersuchen, worin der Unterschied zwischen dem Chamazulen und dem Guajazulen besteht, ob nämlich die beiden Kohlenwasserstoffe skelettidentisch und nur durch eine verschiedene Lage einer oder mehrerer Doppelbindungen³⁾ voneinander abweichen oder aber, ob es sich hier um skelettisomere Körper handelt. Zur Entscheidung in diesem Falle wurde die Dehydrierung herangezogen. Es war nämlich anzunehmen, dass, Skelettidentität der Hydrierungsprodukte vorausgesetzt, die Dehydrierung derselben zu ein und demselben Azulen führen müsste. Es wurde dann im Zusammenhang damit auch das Dihydro-guajen dehydriert und um möglichst die gleichen äusseren Bedingungen dabei zu haben, führte man die Dehydrierungen gleichzeitig im gleichen Ölbad durch. Das Dihydro-guajen und das Oktohydro-guajazulen lieferten dabei wieder das Guajazulen, während das Oktohydro-chamazulen ins Chamazulen zurückverwandelt wurde. Die Identifizierung der Dehydrierungsprodukte geschah durch Smp. und Mischprobe der Pikrate. Diese

¹⁾ Vgl. z. B. die Bildung von bicyclischem Tetrahydro-santalol aus tricyclischem Ausgangskörper unter den gleichen Bedingungen, *Semmler und Risse*, B. **46**, 2306 (1913).

²⁾ Vgl. Tabellen II und III.

³⁾ Es wäre auch bei verschiedener Lagerung von Doppelbindungen im gleichen Skelett denkbar, dass dennoch in beiden Fällen eine analoge Gruppierungsart der Doppelbindungen vorhanden sein könnte.

Beobachtung gestattet den Schluss, dass Chamazulen und Guajazulen wahrscheinlich skelettisomere Verbindungen sind, wenn man nicht annehmen wollte, dass die Doppelbindung der Oktohydro-derivate eine verschiedene Lage im gleichen Kohlenstoffgerüst aufweist und somit zur Bildung verschiedener Dehydrierungsprodukte führt.

Es besteht dann noch ein weiterer, allerdings ziemlich geringfügiger Unterschied zwischen dem Chamazulen und dem Guajazulen. Das letztere weist nämlich eine um 0,01 geringere Dichte auf (vgl. Tabelle I); es ist dies der gleiche Wert, den *Sherndal* für das Azulen aus Cubebenöl angibt. Da letzteres Präparat jedoch nicht übers Pikrat gereinigt war, so bleibt es ungewiss, ob aus der Dichte des Cubebenöl-azulens eine bestimmte Schlussfolgerung gezogen werden kann. Jedenfalls ist es noch nicht einwandfrei sichergestellt, ob das Cubebenöl-azulen mit dem Chamazulen identisch ist. Dazu wäre unbedingt notwendig, die Pikrate und Styphnate durch Mischproben zu vergleichen, was bisher weder in diesem Falle noch in anderen, wo Identität behauptet wurde, geschehen ist.

Charakteristisch sind in diesem Zusammenhange die kürzlich von *Herzenberg* und *Ruhemann*¹⁾ publizierten Darlegungen. Diese Autoren erhielten aus dem Braunkohlen-generatorteer durch Schütteln bestimmter blau gefärbter Fraktionen mit Ferrocyanwasserstoffsäure-Lösung ein unscharf siedendes blaues schwefelhaltiges Ölgemisch, woraus kein irgendwie als einheitlich anzusprechender Körper isoliert werden konnte. Aus der Identität der Absorptionsspektren (im untersuchten Wellenbereich) dieses blauen Öls und desjenigen, das die Autoren nach der Vorschrift von *Sherndal* (l. c.) durch Einwirkung von Schwefelsäure und Essigsäure-anhydrid auf Gurjunbalsamöl herstellten, folgern sie die Identität der färbenden Bestandteile. *Herzenberg* und *Ruhemann* gewannen dann weiter durch katalytische Dehydrierung des Gurjunengemisches (Sesquiterpene des Gurjunbalsamöls) einen blauen Kohlenwasserstoff $C_{15}H_{18}$, der ein bei 116—117° schmelzendes Pikrat liefert, das nach der Mischprobe mit dem aus Kamillenöl hergestellten Azulenpikrat identisch war, und erklären danach letztere beiden Kohlenwasserstoffe für identisch. Um letztere Schlussfolgerung zu bekräftigen, sollten allerdings noch die Styphnate verglichen werden. *Herzenberg* und *Ruhemann* nehmen dann aber ohne experimentelle Prüfung an, dass der nach *Sherndal* aus Gurjunbalsam mit Schwefelsäure und Essigsäure-anhydrid hergestellte blaue Kohlenwasserstoff identisch mit Azulen sei²⁾ und schliesslich auf Grund der oben angeführten Identität

¹⁾ B. 58, 2249 (1925).

²⁾ *Herzenberg* und *Ruhemann* sind der Meinung, dass der von *Sherndal* angegebene Smp. von 122° (der übrigens mit dem des Guajazulen-pikrats übereinstimmt) des von demselben aus Gurjunbalsamöl gewonnenen schwarzen Pikrats nicht richtig bestimmt ist oder von einer Zersetzung des *Sherndal*'schen Präparates herrührt, da das Azulenpikrat (aus Kamillenöl) ca. 7° tiefer schmilzt. Wieweit diese Annahme richtig ist, mag dahingestellt bleiben, sie besteht vorläufig im Zusammenhange mit unserer Unter-

der Absorptionsspektren, dass auch der im Braunkohlen-generatorteer enthaltene blaue Körper als Azulen anzusprechen sei. Aus unseren Ausführungen folgt nun, dass diese Schlussfolgerungen, insbesondere die letztere, einer Nachprüfung zu unterziehen sind. Es ist möglich, dass die eine oder andere sich als richtig erweisen könnte, aber erst der Vergleich von Pikraten und Styphnaten analysierter isomerer Verbindungen kann über deren Identität entscheiden.

Wie begründet die letztere Forderung ist, zeigt der Umstand, dass es *Schlöpfer* und *Stadler*¹⁾ gelang, aus dem Cuprenteer einen blauen Kohlenwasserstoff $C_{14}H_{16}$ zu isolieren, der ein den Azulenen ähnliches Verhalten (auch Absorptionsspektrum) aufweist und wohl ein zur Azulengruppe gehörendes Homologes darstellt. Die Bildung dieses blauen Kohlenwasserstoffs aus Acetylen zeigt nun aber, dass die von *Herzenberg* und *Ruhemann* gezogene Schlussfolgerung, das vermeintliche Azulen des Braunkohlen-generatorteers stamme aus in den Braunkohlen enthaltenen Sesquiterpenen, noch einer eingehenden Begründung bedarf, da sich solche blaue Kohlenwasserstoffe auch durch pyrogenetische Reaktionen bilden können.

Über die Absorptionsspektren der Azulene.

Die Absorptionsspektren von blaugefärbten ätherischen Ölen wurden schon wiederholt untersucht und für praktisch identisch oder doch ausserordentlich ähnlich befunden. Bezüglich der Literaturzusammenstellung sei auf die Abhandlung von *Herzenberg* und *Ruhemann* verwiesen, die, wie schon oben erwähnt wurde, selbst von zwei blauen Ölen solche Bestimmungen ausführten. Vom wirklichen Azulen (dem Chamazulen) wurde das Absorptionsspektrum von *Kremers* aufgenommen und darüber eingehende Angaben gemacht. Für uns handelte es sich darum, das Absorptionsspektrum des Guajazulens mit dem des Chamazulens genau vergleichen zu können. Von den nach der Methode von *V. Henri*²⁾ ausgeführten Bestimmungen seien hier nur zwei wiedergegeben. Die Abbildung I zeigt eine Reihe von Absorptionsspektren des Chamazulens (aus Kamillenöl) und die Abbildung II solche des Guajazulens. Herr Prof. Dr. *V. Henri*, dem wir auch an dieser Stelle für sein freundliches Entgegenkommen bestens danken möchten, stellte

suchung noch nicht zu Recht. Wir möchten bei dieser Gelegenheit hervorheben, dass die Bestimmung von Schmelzpunkten beim Arbeiten mit schwarzen, undurchsichtige Verbindungen nur dann scharf und richtig geschehen kann, wenn man eine zweite Lichtquelle derart verwendet, dass im Moment des Schmelzens ein Reflex auf dem Schmelzpunktröhrchen entsteht. Aber auch dieser Kunstgriff bürgt nicht für absolute Werte, sondern unterliegt in gewissen Grenzen individuellem Gefühl. Immerhin gestattet er, mit einiger Übung vergleichende Bestimmungen mit vollkommener Sicherheit auszuführen. Es müssen auch möglichst frische Präparate zur Smp.-Bestimmung benützt werden.

¹⁾ *O. Stadler*, Diss. Zürich, 1925 und Privatmitteilung; s. Helv. **9**, 185.

²⁾ *V. Henri*, Etudes de photochimie, Paris 1919.

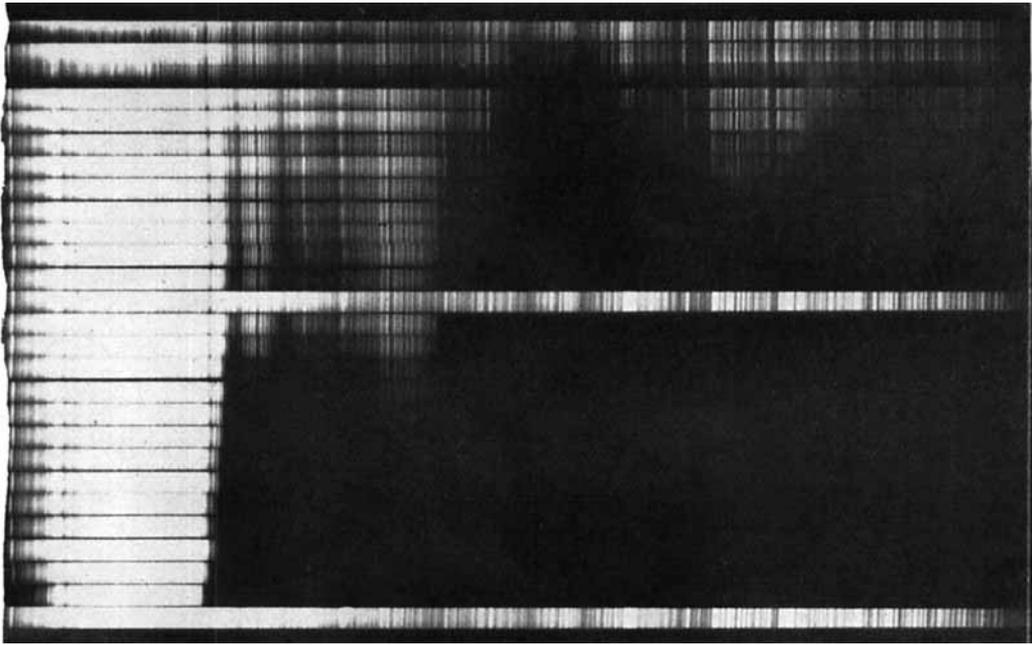


Abbildung 1. Chamazulen.

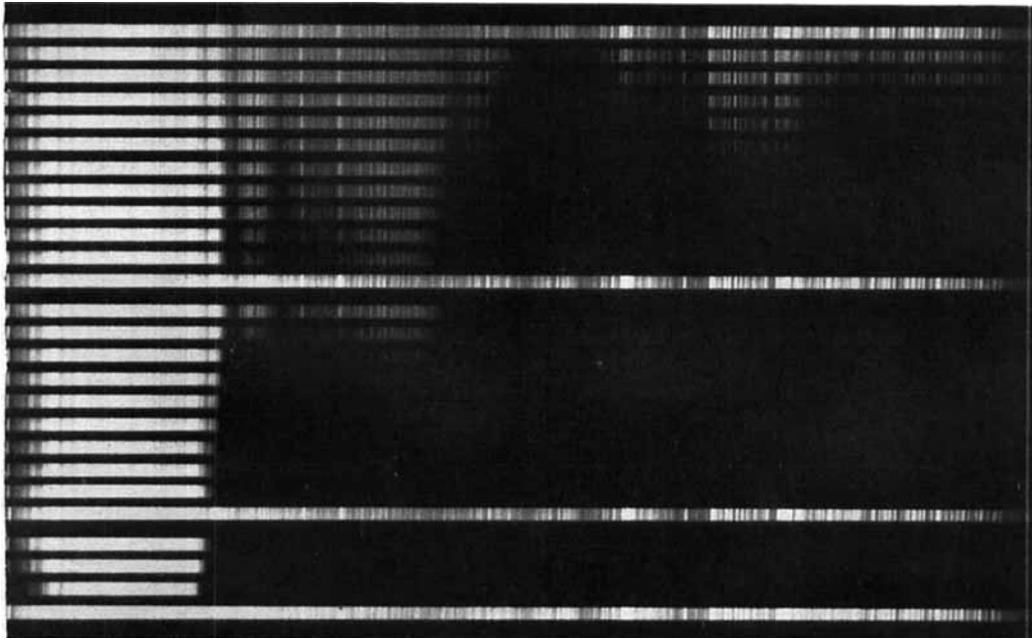


Abbildung II. Gujazulen.

uns zu diesem Zwecke in seinem Institut an der Universität Zürich einen kleinen *Hilger*-Spektrographen zur Verfügung, der mit Quarzlin- sen ausgerüstet ist und erlaubt, den ultravioletten Teil des Spektrums bis ungefähr 1900 \AA zu beobachten. Die Lichtquelle bestand aus einem Eisenfunken. Die Belichtungszeit betrug für das vergleichsweise mit- photographierte Eisenspektrum 5 Sek., für die 0,01-mol. Lösungen der Azulene 20 Sek. und für die anderen Aufnahmen 10 Sek. Während z. B. *Herzenberg* und *Ruhemann*, die mit Lösungen unbekannter Kon- zentration arbeiteten, die Belichtungszeiten variierten, haben wir die Bestimmungen mit Lösungen bekannter Konzentration durchgeführt und dabei sowohl die Schichtdicken wie auch die Konzentration stufen- weise variiert. Die Substanzen wurden in optisch reinem Hexan gelöst und als 0,01-, 0,001- und 0,0001-mol. Lösungen angewendet.

Abbildung I (Chamazulen) weist der Reihe nach folgende Spektre auf: 1. Fe-Funken; 2.—12. 0,0001-mol. Lösung in der Reihe nach 2¹⁾, 5, 8, 10, 15, 20, 25, 30, 40, 50 mm Schichtdicke; 13. Fe Funken; 14.—23. 0,001-mol. Lösungen in der Reihe nach 3, 5, 8, 10, 15, 20, 25, 30, 40, 50 mm Schichtdicke; 24—26. 0,01-mol. Lösungen in 5, 10, 20 mm Schichtdicke; 27. Fe-Funken.

Abbildungen II (Guajazulen) :1. Fe-Funken; 2.—11. 0,0001-mol. Lösungen in der Reihe nach 2, 5, 8, 10, 15, 20, 25, 30, 40, 50 mm Schichtdicke; 12. Fe-Funken; 13.—21. 0,001-mol. Lösungen in der Reihe nach 3, 5, 8, 10, 15, 20, 25, 30, 40²⁾ mm Schichtdicke; 22. Fe-Funken; 23.—25. 0,01-mol. Lösungen in der Reihe nach 5, 10, 20 mm Schichtdicke; 26. Fe-Funken.

Die Absorptionsspektre der beiden Kohlenwasserstoffe sind also prak- tisch identisch. Es wurden dann auch in analoger Weise die Absorptions- spektre der Okto-hydroderivate untersucht, auf deren Wiedergabe hier verzichtet werden soll, da sie nur eine ganz geringfügige, wenig charak- teristische Absorption im äussersten Ultraviolett aufweisen. Daraus folgt also, dass die Absorption der Azulene im sichtbaren Teil des Spektrums ausschliesslich durch die besondere Lagerung der Doppel- bindungen bedingt ist und dass das Kohlenstoffgerüst an sich am charakteristischen Absorptionsspektrum der Azulene nicht beteiligt ist. Wir heben dies hier deshalb besonders hervor, da *Herzenberg* und *Ruhemann*³⁾ die Meinung aussprechen, dass durch die Doppelbindungen allein nicht die tiefe Farbe der Azulene zu erklären sei, sondern dass sie wohl noch durch irgendeine (vielleicht dritte) Ringbindung mit- bedingt wäre.

Es soll auch noch betont werden, dass aus der Identität der Ab- sorptionsspektre im sichtbaren Teil des Spektrums noch keine Identität der blauen Kohlenwasserstoffe gefolgert werden kann. Eine eingehende Untersuchung im äussersten Ultraviolett, wo die spezifische Absorption des Kohlenstoffgerüsts (aus den Spektren der Hydro-derivate zu

¹⁾ Dieses Spektrum wurde aus Versehen zweimal aufgenommen.

²⁾ Die Schichtdicke von 50 mm wurde hier nicht aufgenommen.

³⁾ l. c. 2259.

schliessen) erst einsetzt, dürfte denn auch die geringfügigen Unterschiede, die im Bau der verschiedenen Azulene vorhanden sein mögen, spektroskopisch zum Vorschein bringen.

Die Schlussfolgerungen, die aus der bisherigen Untersuchung der Azulene für deren Konstitutionsermittlung gezogen werden können, sind äusserst gering. Es steht nur soviel fest, dass *die Farbe der Azulene durch eine besondere, bisher unbekannte Gruppierungsart von fünf Kohlenstoffdoppelbindungen (ohne aromatischen Ring) in einem bicyclischen Kohlenstoffgerüst, das mit dem mancher Sesquiterpenverbindungen im nahen Zusammenhange steht (wenn nicht mit demselben identisch ist), bedingt wird.* Das Ringsystem als solches hat mit der Farbe nichts zu tun, es bietet nur vielleicht durch seinen besonderen Bau eine günstige Möglichkeit für die charakteristische Lagerung der fünf Doppelbindungen. Es sind natürlich verschiedenartige Kohlenstoffgerüste denkbar, die eine gleiche Lagerungsart der Doppelbindungen erlauben, wodurch die Unterschiede zwischen den einzelnen Azulenen genügend erklärt werden können.

Ferner ist es ganz unwahrscheinlich, wenn nicht ausgeschlossen, dass die Farbe der Azulene etwa einem stark ungesättigten Zentrum in der Molekel (z. B. einem dreiwertigen Kohlenstoff) ihren Ursprung verdankt. Denn beim katalytischen Hydrieren verschwindet die Farbe der Azulenlösung erst, nachdem 4—5 Atome Wasserstoff aufgenommen worden sind, während sie im obigen Falle schon nach Aufnahme von 1—2 Wasserstoffatomen aufgehoben sein müsste.

Dass eine Blaufärbung bei einem fünffach ungesättigten Kohlenwasserstoff durchaus im Bereiche der Möglichkeit liegt, zeigt z. B. das von *Thiele* und *Balhorn*¹⁾ hergestellte Styryl-fulven²⁾ (Formel V, Seite 119). Während das analoge Phenyl-fulven nur rot gefärbt ist, wird durch den Hinzutritt einer vierten Doppelbindung das Styryl-derivat schon blaurot³⁾ gefärbt. Es ist nun leicht denkbar, dass bei geeignetem Zufügen einer fünften Doppelbindung sich blaugefärbte Fulvenderivate werden herstellen lassen. Gerade die Regelmässigkeiten bei der Farbvertiefung der Fulvenderivate zeigen deutlich, dass für das Zustandekommen der Farbe die aliphatischen bzw. alicyclischen Doppelbindungen das Massgebende sind und etwa vorhandene aromatische Doppelbindungen dabei eine ganz untergeordnete Rolle spielen (vgl. z. B. die Körper der Formel IV und V).

¹⁾ A. 348, 9 (1906).

²⁾ Nomenklatur nach *Meyer-Jacobson*, Lehrb. d. organ. Chemie II, 1. Teil, 607 (1902).

³⁾ Im festen Zustande; in Lösung ist es nur rot.

Experimenteller Teil.

*Isolierung und Reindarstellung von Chamazulen aus Schafgarbenöl*¹⁾.

Zwecks Anreicherung der azulenhaltigen Anteile des Öles und vor allem zur Entfernung der in erheblichen Mengen in demselben enthaltenen Paraffine, welche bei der nachfolgenden Phosphorsäurebehandlung störend sind, wird das Öl zuerst unter vermindertem Druck fraktioniert destilliert. Dabei werden die bis 110° (12 mm) siedenden farblosen Anteile entfernt, welche fast die Hälfte des gesamten Öles ausmachen. Die von 110—170° (12 mm) siedende Sesquiterpenfraktion²⁾ ist tiefblau gefärbt und enthält praktisch alles Azulen. Sie macht etwa $\frac{2}{5}$ des Öles aus. Der Kolbenrückstand besteht grossenteils aus kristallisierten Paraffinen.

Die Sesquiterpenfraktion wird in folgender Weise weiter verarbeitet:

Je 200 cm³ Öl werden mit 400 cm³ Petroläther verdünnt und zu der durch Kältemischung gekühlten Lösung, welche sich in einer 2-Literflasche befindet, 30 cm³³⁾ ebenfalls vorgekühlter Phosphorsäure (d=1,7) zugegeben. Durch kräftiges Schütteln wird der Petrolätherlösung innert 5 Minuten das Azulen quantitativ entzogen (Tüpfelprobe), ohne dass sich schwertrennbare Emulsionen bilden, wie dies beim Rühren mit der Turbine der Fall ist. Die tief rotbraune Phosphorsäureschicht setzt sich nach etwa viertelstündigem Stehen ab und man giesst dann die überstehende, gewöhnlich gelb gefärbte Petrolätherschicht ab. Durch mehrmaliges Schwenken und Dekantieren mit je 100 cm³ frischem Petroläther wird eine fast vollständige Entfernung der Sesquiterpenverbindungen erreicht.

Die Phosphorsäureverbindung des Azulens wird durch Zusatz von viel Äther und Eiswasser zersetzt. Hierbei geht alles regenerierte Azulen in die ätherische Schicht über, die mit verdünnter Natronlauge und Wasser gewaschen, und mit Natriumsulfat getrocknet wird.

Das beim Abdampfen des Äthers zurückbleibende Rohazulen wird zur weiteren Reinigung im Vakuum oder mit Wasserdampf destilliert, da es schmierige Produkte enthält, welche vor der Überführung ins Pikrat zweckmässig entfernt werden.

Zur Pikratbildung werden je 20 gr destilliertes Rohprodukt mit wenig abs. Alkohol versetzt, eine heiss konz. alkoholische Lösung von 20 gr Pikrinsäure zugegeben und die Mischung aufgeköcht. Beim Erkalten scheiden sich oft bis 5 mm lange prächtig glänzende schwarze Nadeln ab. Diese werden filtriert, mit wenig gesättigter Pikrinsäurelösung nachgewaschen und sofort mit 5-proz. Natronlauge durch kurzes

¹⁾ Das verarbeitete Schafgarbenöl stammte von der Firma *Schimmel & Co.*

²⁾ Enthaltend Sesquiterpene und Sesquiterpenalkohole, über die in einer anderen Abhandlung berichtet werden soll.

³⁾ Die Verwendung von mehr Phosphorsäure führt zur Bildung von Emulsionen.

Erwärmen am Wasserbad zersetzt. Der hierbei regenerierte Kohlenwasserstoff wird in Äther aufgenommen, gründlich gewaschen, getrocknet und destilliert. Bei 11 mm geht das regenerierte Azulen vollständig und unzersetzt zwischen 157—159° über. 2,8 kgr Schafgarbenöl lieferten so 1,2 kgr der Fraktion 110—170° (12 mm), welche auf Azulen verarbeitet wurde. Durch die Phosphorsäurebehandlung erhielt man 110 gr Rohazulen, das nach der Reinigung über das Pikrat beim nochmaligen Destillieren 46 gr reines Azulen lieferte, was einer Ausbeute von gut 1,6%, berechnet auf das angewendete Schafgarbenöl, entspricht¹⁾.

Zur Analyse wurde eine Fraktion verwendet, welche bei nochmaliger Destillation den konstanten Sdp. 161° (12 mm) zeigte, $d_4^{20} = 0,9888$.

0,1114 gr Subst.	gaben	0,3724 gr CO ₂	und	0,0876 gr H ₂ O
0,0988 gr Subst.	gaben	0,3300 gr CO ₂	und	0,0795 gr H ₂ O
C ₁₅ H ₁₈	Ber. C	90,90	H	9,10%
	Gef. „	91,20; 91,12	„	8,80; 9,02%

Pikrat. 0,5 gr der Analysenfraktion wurden in gewohnter Weise ins Pikrat übergeführt und dieses einmal aus abs. Alkohol umkrystallisiert. Smp. 115°. Nochmaliges Umkrystallisieren aus Methylalkohol ändert den Smp. nicht.

3,971 mgr Subst.	gaben	8,529 mgr CO ₂	und	1,660 mgr H ₂ O
C ₂₁ H ₂₁ O ₇ N ₃	Ber. C	59,00	H	4,95%
	Gef. „	58,60	„	4,67%

Styphnat. Aus obigem Pikrat regeneriertes Azulen lieferte mit Trinitroresorcin eine gut krystallisierte Additionsverbindung. Die schwarzen Kryställchen schmelzen bei 95—96° (nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol oder aus Methylalkohol).

Isolierung und Reindarstellung von Chamazulen aus Kamillenöl²⁾.

Entsprechend dem höheren Azulengehalt des Kamillenöls wurden auf 200 cm³ Öl 70 cm³ Phosphorsäure verwendet, anstatt der 30 cm³, welche zur Entfärbung der gleichen Menge Schafgarbenöl ausgereicht hatten. Das Kamillenöl wurde vorher nicht destilliert, sonst wurde genau in derselben Weise gearbeitet, wie beim Schafgarbenöl. 200 gr Kamillenöl lieferten 35 gr Phosphorsäure-extrakt. Durch Destillation im Hochvakuum waren hieraus 25 gr Destillat zu erhalten, woraus nach einmaliger Reinigung über das Pikrat und nachfolgender Destillation 9,3 gr reines Azulen vom Sdp. 158—161° (11 mm) erhalten wurden, was einer Ausbeute von 4,6% des Kamillenöls entspricht.

Analysiert wurde eine Mittelfraktion, welche bei 11 mm den konstanten Sdp. 159° zeigte. $d_4^{18} = 0,9881$.

0,0942 gr Subst.	gaben	0,3144 gr CO ₂	und	0,0760 gr H ₂ O
C ₁₅ H ₁₈	Ber. C	90,90	H	9,10%
	Gef. „	91,07	„	9,02%

¹⁾ Übereinstimmend mit den Angaben von *Kremers*.

²⁾ Das Kamillenöl stammte von der Firma *Schimmel & Co.* in Miltitz.

Pikrat. Der Smp. liegt bei 114—115° (nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol). Die Mischprobe mit dem Azulenpikrat aus Schafgarbenöl schmolz bei 115°.

Das Styphnat schmilzt bei 92—93°. Die Mischprobe mit dem Azulenstyphnat aus Schafgarbenöl vom Smp. 95—96° schmolz bei 93—95°. Infolge Substanzmangels war es nicht möglich, das offenbar noch nicht ganz reine Styphnat auf den richtigen Smp. zu bringen.

Über Isolierung und Reindarstellung eines aus den Dehydrierungsprodukten der Sesquiterpenkohlenwasserstoffe des Eucalyptus Globulus-Öls gewonnenen blauen Kohlenwasserstoffs (Eucazulen).

Aus 1 kgr Nachlauf des Eucalyptus Globulus-Öls¹⁾ erhielt man 155 gr einer bei 11 mm von 115—135° siedenden Fraktion. Diese wurde wiederholt über Natrium destilliert und auf solche Weise schliesslich 63 gr eines in der Hauptsache zwischen 121—135° (12 mm) siedenden Öls gewonnen, welches vollständig aus Sesquiterpenen C₁₅H₂₄ besteht²⁾.

Da hier ein Gemisch isomerer Kohlenwasserstoffe vorliegt, von denen nur ein kleiner Teil zu Azulen dehydriert wird, wurde zur eventuellen Anreicherung des Azulenbildners vor der Dehydrierung fraktioniert destilliert und die erhaltenen Fraktionen getrennt mit Schwefel behandelt. Die Dehydrierungsprodukte wurden gemeinsam auf Azulen verarbeitet.

Die Dehydrierungsoperation wurde in der üblichen Weise in einem geräumigen Destillierkolben, welcher sich in einem Ölbad befindet, vorgenommen, aber möglichst rasch beendet, da sich Azulen bei höherer Temperatur an der Luft ziemlich rasch zersetzt. Alsdann wurde bei 11 mm destilliert und das tief blau gefärbte Destillat der Phosphorsäurebehandlung unterzogen. Hierbei musste die Arbeitsweise gegenüber der oben beschriebenen insofern abgeändert werden, als die Entfärbung der Petrolätherlösung erst durch längeres Schütteln auf der Maschine (1 Std.) erreicht werden konnte. Aus der Phosphorsäureverbindung wurden 2,5 gr des rohen blauen Kohlenwasserstoffes gewonnen. Das Rohprodukt ergab nach der üblichen Reinigung über das Pikrat und darauf folgende Destillation endlich 1,5 gr bei ca. 135° (0,5 mm) siedendes blaues Öl (= 2,4% der angewendeten Sesquiterpene), das sich als schwefelfrei erwies.

0,1071 gr Subst. gaben 0,3569 gr CO₂ und 0,0888 gr H₂O

C ₁₅ H ₁₈	Ber. C 90,90	H 9,10%
Gef. „	90,93	„ 9,27%

Pikrat. Der Smp. der schwarzen Nadelchen liegt nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 118—120°. Die Mischprobe mit dem Chamazulenpikrat vom Smp. 115° schmolz bei ca. 105°.

4,025 mgr Subst. gaben 8,686 mgr CO₂ und 1,699 mgr H₂O

C ₂₁ H ₂₁ O ₇ N ₃	Ber. C 59,00	H 4,95%
Gef. „	58,87	„ 4,72%

¹⁾ Diesen verdanken wir der Firma Schimmel & Co.

²⁾ Nach Ruzicka und Pontalti, Helv. 6, 860 (1923).

Styphnat. Der Smp. liegt bei 122—123° (umkrystallisiert aus Alkohol oder Methylalkohol). Die Mischprobe mit dem Guajazulenstyphnat vom Smp. 105—106° schmolz von 105—110° unscharf.

Nach *Ruzicka* und *Pontalti* (l. c.) entsteht als Hauptprodukt bei der Dehydrierung des Nachlaufs von Eucalyptus Globulus-Öl Cadalin und dieses konnte auch in den oben erhaltenen, nicht mit Phosphorsäure in Reaktion getretenen Anteilen des Dehydrierungsprodukts reichlich nachgewiesen werden. Um sicher zu sein, dass der mit Phosphorsäure reagierende blaue Kohlenwasserstoff ganz frei vom isomeren Cadalin ist, wurde bei einem Kontrollversuch Cadalin in der gleichen Weise mit Phosphorsäure geschüttelt, aber auch nach tagelanger Behandlung wird davon nicht einmal eine Spur von Phosphorsäure aufgenommen.

Über Isolierung und Reindarstellung eines aus dem Dehydrierungsprodukt von Guajen gewonnenen blauen Kohlenwasserstoffes (Guajazulen).

Das von der Firma *Schimmel & Co.* in Miltitz stammende Guajakholzöl wurde nach der Vorschrift von *Wallach*¹⁾ auf Guajol verarbeitet.

100 gr Guajol vom Smp. 91° wurden eine halbe Stunde mit der doppelten Gewichtsmenge 85-proz. Ameisensäure²⁾ gekocht, das Reaktionsprodukt in der üblichen Weise aufgearbeitet und destilliert. Der in der Hauptsache bei 125—130° (11 mm) siedende Kohlenwasserstoff wurde direkt mit 3 Atom Schwefel dehydriert: 62 gr Guajen wurden mit 29 gr Schwefelblumen in einem geräumigen Destillierkolben, welcher sich in einem Ölbad befand, auf 180° erhitzt. Hierbei trat heftige Schwefelwasserstoffentwicklung und sofortige Blaufärbung des Kolbeninhaltes ein. Es wurde möglichst rasch die Temperatur auf 240° gesteigert und nach beendigter Gasentwicklung der Kolbeninhalt im Vakuum destilliert.

Die Isolierung des blauen Kohlenwasserstoffes aus dem tief blauen Destillat erfolgte, wie in den beschriebenen Fällen, mittels Phosphorsäure. Auch hier war (wie beim Eucazulen) längeres Schütteln der Petrolätherlösung mit Phosphorsäure notwendig. Aus der Phosphorsäureverbindung wurden 17 gr des rohen blauen Kohlenwasserstoffes gewonnen, welche nach der üblichen Reinigung übers Pikrat 12 gr reines Guajazulen vom Sdp. 164° (11 mm) ergaben. Dies entspricht einer Ausbeute von 12% berechnet auf Guajol und einer solchen von 20% berechnet auf Guajen. Daneben werden aber aus den mit Phosphorsäure nicht reagierenden Anteilen der Schwefeldehydrierung beträchtliche Mengen farblosen Kohlenwasserstoffes regeneriert. Eine kleine Probe erwies sich als schwefelfrei. $d_4^{18} = 0,9759$.

0,1144 gr Subst. gaben 0,3813 gr CO₂ und 0,0957 gr H₂O

C ₁₈ H ₁₈	Ber. C 90,90	H 9,10%
	(Gef. „ 90,95	„ 9,36%

¹⁾ A. 279, 395 (1894).

²⁾ Vgl. *Ruzicka* und *Pontalti*, l. c.

Pikrat. Die schwarzen Nadelchen schmelzen bei 122°. Die Mischprobe mit dem Azulen-pikrat vom Smp. 115° schmolz bei 106—108°, diejenige mit dem Pikrat des Eucazolens vom Smp. 118—120° bei 120—121°.

4,123 mgr Subst. gaben 8,887 mgr CO₂ und 1,787 mgr H₂O

C ₂₁ H ₂₁ O ₇ N ₃	Ber. C 59,00	H 4,95%
	Gef. „ 58,82	„ 4,84%

Styphnat. Der Smp. der schwarzen Nadelchen liegt bei 105—106° (aus Methylalkohol umkrystallisiert). Der Smp. liess sich durch weiteres Umlösen nicht erhöhen. Das Produkt ist also vom Eucazulen-styphnat (Smp. 122—123°) stark verschieden. Die Mischprobe der beiden Styphnate schmolz von 105—110°.

Isomerisierungsversuche mit Chamazulen.

Wenn man reines Azulen mit 85-proz. Ameisensäure mischt, so beobachtet man in der Kälte nur einen rotstichigeren Ton der Farbe. Auch beim Erhitzen im Wasserbad auf 40°, 60° und schliesslich 80° tritt keine Entfärbung ein. Erhitzt man dagegen solange auf 90°, bis die blaue Farbe vollständig verschwunden ist (4—5 Stunden), so erhält man beim Aufarbeiten nur Schmierer und keine petrolätherlöslichen Produkte.

Die Versuche wurden in Kohlendioxydatmosphäre ausgeführt.

Oxydation von Chamazulen mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung.

Die Oxydationsversuche, welche insbesondere eine Nachprüfung der Angaben von *Kremers* (l. c.) bezweckten, wurden genau nach der Vorschrift des genannten Autors ausgeführt. Lediglich die Aufarbeitung wurde modifiziert.

In drei Versuchen, von denen hier nur einer wiedergegeben sei, wurden insgesamt 12 gr reinstes Azulen verarbeitet.

In einer Flasche von 2 Liter Inhalt wurden 4 gr Azulen mit einer Lösung von 36 gr Kaliumpermanganat und 5 gr Natronlauge in 1,5 Liter Wasser auf der Maschine über Nacht geschüttelt. Am Morgen war vollständige Entfärbung eingetreten. Bei einem der drei Versuche wurden jetzt noch portionsweise unter fortgesetztem Schütteln 14 gr Kaliumpermanganat eingetragen, wonach eine schwache Färbung der Lösung einige Stunden bestehen blieb. Die alkalische Oxydationslösung wurde, ohne vom ausgeschiedenen Braunstein abzufiltrieren, in einen grossen Saugkolben gebracht und davon unter Vorschaltung von zwei mit Kohlendioxyd-Äther gekühlten Vorlagen bei 11 mm etwa 100 cm³ abdestilliert. Das in den Vorlagen befindliche Kondensat wurde zwecks eventueller Anreicherung des von *Kremers* beschriebenen Acetons nochmals destilliert und die zuerst übergehenden Anteile (20 cm³) mit p-Nitrophenylhydrazin-chlorhydrat versetzt. Es ent-

stand keine Fällung und bei allen Versuchen (wovon zwei mit der von *Kremers* angewandten Menge Permanganat ausgeführt worden waren), liess sich so keine Spur Aceton nachweisen.

Die alkalische Oxydationslösung wurde mit 20-proz. Schwefelsäure angesäuert und durch Zusatz von Natriumbisulfit entfärbt. Die farblose Lösung wurde in einem Extraktionsapparat erschöpfend mit Äther ausgezogen. Der Extrakt roch nach Essigsäure und wurde zur Verflüchtigung letzterer mehrmals mit Wasser abgedampft.

Der nicht wasserdampfllüchtige Rückstand enthielt sehr wenig schmieriger, grösstenteils wasserlöslicher Produkte, deren Identifizierung nicht gelang. Es wurden sehr geringe Mengen (einige mgr) von Kryställchen gewonnen, deren Smp. (ca. 90—95°) vermuten lässt, dass es sich dabei vielleicht um die von *Kremers* (l. c.) beobachtete, nicht näher identifizierte Säure vom Smp. 104° handelte.

Reduktion von Chamazulen mit Natrium und feuchtem Äther.

Eine Lösung von 2 gr reinstem Azulen in 50 cm³ Äther wurde in ein mit Rückflusskühlung versehenes Kölbchen gebracht, in welchem sich 4 gr fein zerschnittenes Natrium befanden. Dazu wurde tropfenweise in dem Masse Wasser zugefügt, dass sich stetig Wasserstoff entwickelte. Den Fortgang der Reduktion konnte man dabei an der Abnahme der tiefblauen Farbe verfolgen. Nach Zugabe von weiteren 4 gr Natrium und Verbrauch derselben war die Lösung nur noch schwach grünlich gefärbt. Ein Teil der Substanz war in amorphe Flocken umgewandelt und beim Verdampfen der mit Natriumsulfat getrockneten Ätherlösung wurden 1,5 gr eines ganz schwach grünlichen Öls erhalten, welches, bei 11 mm destilliert, unter starker Zersetzung eine geringe Menge eines tiefblauen Destillates lieferte, das nicht näher untersucht wurde.

Reduktion von Chamazulen mit Natrium und Äthylalkohol.

Zu 8 gr fein zerschnittenem Natrium, welches sich in einem Bromierungskolben befand, liess man durch einen seitlich angebrachten Tropftrichter eine Lösung von 2 gr Azulen in 50 cm³ Alkohol zufließen. Die Reduktion setzte sehr heftig ein und schon nach wenigen Minuten war die Lösung farblos, bzw. schwach gelblich gefärbt. Die letzten Natriumreste wurden durch Alkoholzusatz und Erwärmen in Lösung gebracht.

Da sich die Lösung beim Erwärmen zusehends gelber färbte, wurde davon abgesehen, einen Teil des Alkohols abzudestillieren. Vielmehr goss man den Kolbeninhalt in viel Wasser und nahm in Äther auf. Der Ätherextrakt wurde gründlich mit Wasser gewaschen und die letzten Anteile Alkohol durch Stehenlassen über Calciumchlorid beseitigt. Auf diese Weise erhielt man 2,0 gr eines bräunlichen Öls, welches sich nicht unzersetzt destillieren liess und noch petroläther-unlösliche

Schmierien enthielt. Aber auch nach Entfernung derselben blieb die grosse Zersetzlichkeit des Produktes bestehen. Bei der deshalb vorgenommenen Wasserdampfdestillation färbte sich das anfangs farblose spärliche Destillat bald schmutzig grün, während der grösste Teil als schmieriger Destillationsrückstand zurückblieb. Auch durch Hochvakuumdestillation konnte dieses grünliche Wasserdampfdestillat nicht gereinigt werden. Gegen Ende der Destillation ging immer wieder grünes und schliesslich sogar blaues Destillat über.

Reduktion von Chamazulen mit Natrium und Amylalkohol. Bildung von Hexahydro-chamazulen.

In einem geräumigen Bromierungskolben, der mit Tropftrichter und Rückflusskühler versehen war, wurden 8 gr Natrium gebracht. Aus dem Tropftrichter liess man eine Lösung von 2 gr reinem Azulen in ca. 50 cm³ Amylalkohol¹⁾ zu fliessen. Allmählich trat Reaktion ein, welche durch ein bereitgehaltenes angewärmtes Ölbad unterstützt wurde. Der Kolbeninhalt war in wenigen Minuten entfärbt. Durch Zusatz von weiterem Amylalkohol wurde alles Natrium in Lösung gebracht.

Der noch warme Kolbeninhalt wurde in einen Scheidetrichter gegossen, in welchem sich 1 Liter Wasser befand. Die letzten Reste wurden mit Wasser und Äther nachgespült und alsdann die gesamte alkoholische Schicht in viel Äther aufgenommen, gut gewaschen, getrocknet, der Äther verdampft und der Amylalkohol im Vakuum abdestilliert. Das Reduktionsprodukt wurde als schwach gelbliches Öl erhalten, welches im Hochvakuum fast vollständig von 90—95° überging. Es wurde nun über Natrium destilliert und hierbei 1,5 gr eines farblosen Produktes erhalten, welches bei nochmaliger Destillation über Natrium im Hochvakuum nicht mehr wie 0,1 gr Gewichtsverlust zeigte. Eine Mittelfraktion, welche bei ca. 94—95° (0,1 mm) übergingen, wurden analysiert.

0,0647 gr Subst. gaben	0,2078 gr CO ₂ und	0,0655 gr H ₂ O
0,0734 gr Subst. gaben	0,2353 gr CO ₂ und	0,0741 gr H ₂ O
C ₁₅ H ₂₄	Ber. C 88,23	H 11,77%
	Gef. „ 87,62; 87,46	„ 11,33; 11,30%

Das Reduktionsprodukt wies also über 1% Sauerstoff auf.

Bei einer erneuten Darstellung wurde das erhaltene Öl dreimal über Natrium und alsdann zweimal über Kalium destilliert. Hierbei erlitt es jedesmal eine starke Zersetzung. Das Destillat war fast farblos, die letzten Anteile aber oft bläulich gefärbt. Durch nochmalige Destillation über Natrium und sorgfältige Fraktionierung resultierte endlich ein schwach grünliches Öl vom Sdp. 118—124° (11 mm).

¹⁾ Der verwendete Amylalkohol wurde zuerst über wenig Natrium destilliert.

0,1006 gr Subst. gaben 0,3233 gr CO₂ und 0,1031 gr H₂O

0,1136 gr Subst. gaben 0,3655 gr CO₂ und 0,1166 gr H₂O

C₁₅H₂₄ Ber. C 88,23 H 11,77%

Gef. „ 87,68; 87,78 11,47; 11,48% (O 0,85; 0,74%)

$d_4^{20} = 0,9177$, $n_D^{20} = 1,5200$; M_D ber. f. C₁₅H₂₄ $\bar{v} = 66,14$. Gef. = 67,64

Ein vollständig sauerstofffreies Reduktionsprodukt konnte man also nicht gewinnen. Die Analysen stimmen immerhin einigermaßen auf einen Kohlenwasserstoff der Formel C₁₅H₂₄.

Dehydrierung des Hexahydro-chamazulens. 0,6 gr des Kohlenwasserstoffes wurden mit der berechneten Menge (0,3 gr) Schwefel auf 180° erhitzt. Hierbei trat eine sehr heftige Reaktion unter plötzlicher Blaufärbung des Kolbeninhaltes ein. Das Reaktionsprodukt ging als tiefblau gefärbtes Öl fast ohne Rückstand über und lieferte beim Versetzen mit alkoholischer Pikrinsäure ein prächtiges schwarzes Pikrat. Smp. und Mischprobe (114—115°) zeigten, dass sich Azulen zurückgebildet hatte.

Oxydation des Hexahydro-chamazulens C₁₅H₂₄ mit Kaliumpermanganat. 8,5 gr Kohlenwasserstoff wurden mit einer Lösung von 21,5 gr Kaliumpermanganat (entsprechend 5 Atomen wirksamen Sauerstoffs) und 5 gr Natriumhydroxyd in 2 Liter Wasser auf der Schüttelmaschine geschüttelt. Nach der in einer Stunde erfolgten Entfärbung wurde in Portionen von 4,3 gr (= 1 Atom Sauerstoff) noch eine weitere Menge Permanganat, die 9 Atomen Sauerstoff entsprach, zugefügt. Nachdem der letzte Permanganatzusatz nach 12-stündigem Schütteln nicht völlig verbraucht war, wurde durch Zusatz von Bisulfit und Schwefelsäure der Braunstein in Lösung gebracht und die gebildeten Säuren im Extraktionsapparat extrahiert. Die wasserdampfflüchtigen Säuren riechen nach Isobuttersäure, enthalten aber auch noch Essigsäure. Die höhermolekularen Säuren wurden bisher noch nicht eingehender untersucht, da es nicht gelang, in einfacher Weise einen einheitlichen Körper daraus zu isolieren.

Katalytische Hydrierung des Chamazulens.

3,7 gr Azulen, welches über das Pikrat gereinigt war, wurden frisch destilliert und mit 0,5 gr Platinschwarz in Essigesterlösung in der Kälte bei 0,1 Atm. Überdruck hydriert.

Es war sehr bemerkenswert festzustellen, dass die blaue Farbe erst verschwindet, wenn etwa 2,5 Mol. Wasserstoff aufgenommen worden sind. Nachdem die Wasserstoffaufnahme in der Kälte beendet war, konnte weder durch Erwärmen auf ca. 70° noch durch Aktivieren mit Luft und Erneuern des Katalysators weitere Wasserstoffaufnahme erreicht werden.

Das Oktohydro-chamazulen ging bei 13 mm als farbloses, dünnflüssiges Öl von 119—121° über und liefert aufs Oktohydroprodukt hinweisende Werte.

0,1057 gr Subst. gaben 0,3387 gr CO₂ und 0,1231 gr H₂O
 0,0819 gr Subst. gaben 0,2615 gr CO₂ und 0,0964 gr H₂O

C ₁₅ H ₂₆	Ber. C 87,38	H 12,62%
C ₁₅ H ₂₈	Ber. „ 86,54	„ 13,46%
	Gef. „ 87,42; 87,12	„ 13,03; 13,17%

$d_4^{20} = 0,8932$ $n_D^{20} = 1,4856$ M_D ber. f. C₁₅H₂₆ $\bar{T} = 66,60$, gef. 66,16

Es wurde nochmals sorgfältig fraktioniert und die tiefstsiedenden Anteile, welche bei 11 mm konstant bei 119° übergangen, analysiert:

0,1191 gr Subst. gaben 0,3760 gr CO₂ und 0,1368 gr H₂O
 0,1149 gr Subst. gaben 0,3627 gr CO₂ und 0,1325 gr H₂O
 Gef. C 86,14; 86,14 H 12,85; 12,90% (O 1,01; 0,96%)

Das Hydrierungsprodukt scheint also Sauerstoff aufzunehmen.

Dehydrierung des Oktohydro-chamazulens. 2,2 gr des Kohlenwasserstoffs wurden mit 1,1 gr Schwefel in üblicher Weise dehydriert. Es entstand ein tiefblaues Destillat, welches mit der gleichen Gewichtsmenge Pikrinsäure in alkoholischer Lösung versetzt ein schwarzes Pikrat vom Smp. 114—115° (aus Alkohol) lieferte. Die Mischprobe mit Azulenpikrat lag bei 114—115°.

Oktohydro-azulen liefert also bei der Dehydrierung mit Schwefel anscheinend den Ausgangskohlenwasserstoff zurück.

Katalytische Hydrierung von Guajazulen.

Guajazulen wurde über das Pikrat gereinigt und zur Entfernung der letzten Schwefelspuren mehrmals sehr sorgfältig destilliert.

3 gr des Produktes wurden in wenig Essigester mit 1 gr Platinschwarz als Katalysator hydriert. Die Wasserstoffaufnahme erfolgte von Anfang an langsamer als bei Azulen und musste gleich zu Beginn durch Erwärmen auf 60° unterstützt werden.

Auch bei diesem Versuch trat erst nach Aufnahme von der etwa für 2 Mol. berechneten Wasserstoffmenge vollständige Entfärbung ein. Da die Wasserstoffaufnahme bald zum Stillstand kam, musste der Versuch unterbrochen, das Hydrierungsprodukt frisch destilliert und mit neuem Platin angesetzt werden. Hierbei war die Empfindlichkeit dieser Hydrierungsstufe sehr bemerkenswert. Schon die Destillation bei 11 mm erfolgte unter geringer Wasserstoffabspaltung und Blaugrünfärbung des Produkts. Mit 0,5 gr Platin angesetzt, nahm das Destillat nun weiter Wasserstoff auf.

Das Oktohydro-guajazulen soll bei 123—125° (11 mm) und war ebenfalls empfindlich. Es entfärbte ganz verdünnte Lösung von Brom in Schwefelkohlenstoff sofort unter starker Bromwasserstoffentwicklung. Die Untersuchung einer Mittelfraktion ergab auf Oktohydroprodukt stimmende Werte:

0,1218 gr Subst. gaben 0,3887 gr CO₂ und 0,1422 gr H₂O

C ₁₅ H ₂₆	Ber. C 87,33	H 12,67%
	Gef. „ 87,08	„ 13,04%

$d_4^{20} = 0,8872$, $n_D^{20} = 1,4834$; M_D ber. f. C₁₅H₂₆ $\bar{T} = 66,60$, gef. 66,38

Dehydrierung des Oktohydro-guajazulens. 0,7 gr des Kohlenwasserstoffs lieferten mit 0,33 gr Schwefel in üblicher Weise dehydriert, ein tiefblaues Destillat, aus welchem mit alkoholischer Pikrinsäure die charakteristischen Nadelchen des Guajazulen-pikrats vom Smp. 122° abgeschieden werden konnten. Die Mischprobe schmolz auch bei der gleichen Temperatur.

Über Dihydro-guajen.

Aus reinstem Guajol wurde durch Erhitzen mit Ameisensäure das Guajen hergestellt, das nach Destillation über Natrium als farbloses Öl vom Sdp. 126—129° (144 mm) erhalten wurde¹⁾.

0,1577 gr Subst. gaben 0,5070 gr CO₂ und 0,1703 gr H₂O

0,1346 gr Subst. gaben 0,4342 gr CO₂ und 0,1451 gr H₂O

C₁₅H₂₄ Ber. C 88,23 H 11,77%

Gef. „ 87,72; 88,01 „ 12,09; 12,06%

$d_4^{18} = 0,9112$, $n_D^{18} = 1,5020$; M_D ber. f. C₁₅H₂₄ $\bar{r} = 66,14$, gef. 66,13

2,3 gr dieses Guajens wurden mit 0,5 gr Platin in Essigester bei 0,1 Atm. Überdruck katalytisch hydriert, wobei die einer Doppelbindung entsprechende Menge Wasserstoff innert 2 Stunden aufgenommen wurde. Durch Erwärmen auf 60° konnte keine weitere Wasserstoffaufnahme erzielt werden. Die Destillation ergab ein von 124—125° 15 mm siedendes Öl.

0,1417 gr Subst. gaben 0,4521 gr CO₂ und 0,1635 gr H₂O

0,1184 gr Subst. gaben 0,3787 gr CO₂ und 0,1367 gr H₂O

C₁₅H₂₆ Ber. C 87,33 H 12,67%

Gef. „ 87,04; 87,25 „ 12,91; 12,91%

$d_4^{20} = 0,8955$, $n_D^{20} = 1,4894$; M_D ber. f. C₁₅H₂₆ $\bar{r} = 66,60$, gef. 66,44.

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

Über die Konstitution der Teresantalsäure

von L. Ruzicka und Fr. Liebl.

(31. XII. 25)

Die Teresantalsäure ist eine der wenigen Terpen-carbonsäuren, die in der Natur bisher beobachtet wurden. Sie ist im ostindischen Sandelholzöl etwa gleichzeitig von *v. Soden* und *Müller*²⁾ und von *Guerbet*³⁾ aufgefunden worden, wo sie zu nur etwa 0,5% enthalten ist. Von grösserer Bedeutung als dieses Vorkommen ist der Umstand, dass es *Semmler* und *Zaar*⁴⁾ gelang, einen der Hauptbestandteile des ostindischen

¹⁾ Nach *Ruzicka* und *Pontalti*, l. c.

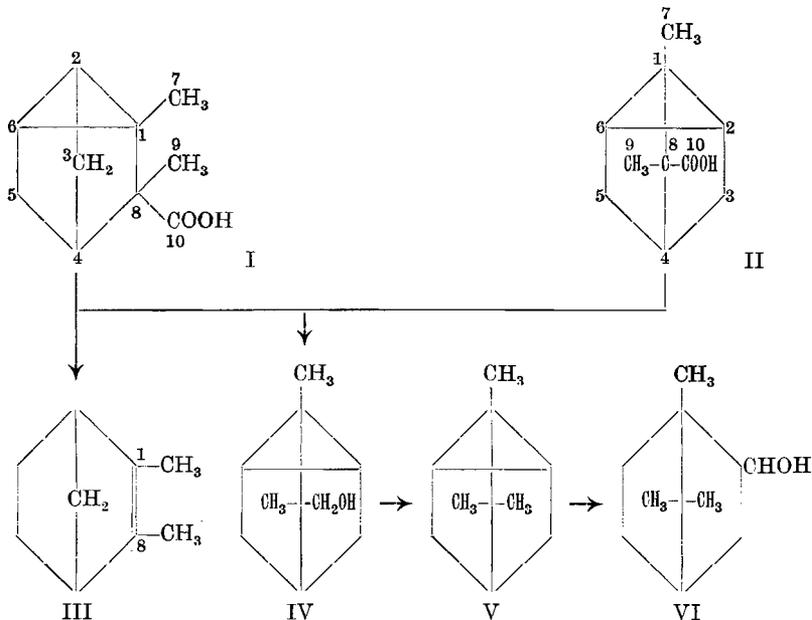
²⁾ *Pharm. Ztg.* **44**, 258 (1899) und *Arch. Pharm.* **238**, 366 (1900).

³⁾ *C. r.* **130**, 417 (1900).

⁴⁾ *B.* **43**, 1890 (1910).

Sandelholzöles, das α -Santalol, stufenweise zur Teresantalsäure abzubauen. Die Konstitutionsaufklärung dieses wichtigen Sesquiterpenalkohols hängt aufs engste mit der der Teresantalsäure zusammen, da es nicht gelang, das α -Santalol zu anderen bekannten Verbindungen, die auf die Konstitution einen Rückschluss erlauben würden, abzubauen.

Die einzige direkte Stütze für die von *Semmler* und *Bartelt*¹⁾ aufgestellte Formel der Teresantalsäure (I oder II) hängt mit der Umwandlung derselben ins Santen (III) zusammen, die in verschiedener Weise durchführbar ist, so z. B. beim Erhitzen des Calciumsalzes der Teresantalsäure²⁾. Die Konstitution des Santens ist nun zwar in eindeutiger Weise von *Semmler* und *Bartelt*³⁾ aufgeklärt worden, aber ein Blick auf das Formelschema der beiden Körper zeigt uns, dass die Formel III des Santens keine Auskunft über die Lage der Carboxylgruppe der Teresantalsäure gibt und keine genügend deutliche Auskunft über die des Dreiringes, der aus Wahrscheinlichkeitsgründen



als vorhanden angenommen wird. Es könnte natürlich auch ebensogut irgendein anderes labiles Ringsystem in der Teresantalsäure enthalten sein. Weniger wichtig ist, wenn es *Semmler*⁴⁾ offen lässt, ob der Teresantalsäure die „Camphenform“ I oder „Campherform“ II zukomme, denn es handelt sich bei diesen beiden Formelbildern, worauf

¹⁾ B. 40, 3101 (1907).

²⁾ Müller, Arch. Pharm. 238, 366 (1900).

³⁾ B. 41, 125, 385 (1908).

⁴⁾ B. 43, 1896 (1910).

wir schon im analogen Falle des α -Santalols hingewiesen haben¹⁾, nur um zwei verschiedenartige Projektionen der Raumformel der Teresantalsäure auf eine Ebene. Die Teresantalsäure ist ja nach beiden Formeln, was übrigens auch *Semmler* betont, ein Abkömmling des Tricyclens. Nur haben *Semmler* und *Zaar*²⁾ für das Tricyclen zwei verschiedene Strukturformeln angenommen (eine „Camphen-“ und eine „Campherform“), analog obigen beiden Formelbildern I und II. Konstruiert man sich nun aber für solche Strukturformeln die üblichen Modelle aus Kohlenstofftetraedern, so kommt man in beiden Fällen zu ein und demselben Raummodell³⁾, dessen Ringkohlenstoffatome in mehreren Ebenen liegen und das sich dann in verschiedener Weise auf eine Ebene projizieren lässt.

Von den beiden noch verbleibenden Aufgaben der restlosen Konstitutionsaufklärung ist die Bestimmung der Lage der Carboxylgruppe die wichtigere und auch die einfacher auszuführende, denn der Nachweis für die Stellung 10 des Carboxyls würde zeigen, dass der Teresantalsäure tatsächlich das Camphergerüst zukommt. Zu diesem Zwecke wurde eine Überführung der Teresantalsäure in Campher angestrebt.

Schon *Semmler* und *Bartelt*⁴⁾ haben Versuche in dieser Richtung in Angriff genommen, die aber nicht zum Ziele führten. Sie stellten aus Teresantalsäure-methylester durch *Bouveault*'sche Reduktion das Teresantalol (IV) her. Das daraus beim Einwirken von Phosphorpentachlorid gewonnene Chlorid wurde dann mit Natrium und Alkohol reduziert. Die Autoren bezeichnen zwar den so erhaltenen Kohlenwasserstoff als Teresantalan, aber die Molekularrefraktion des flüssigen Produkts stimmt auf ein ungesättigtes Isomeres, das durch Ringsprengung bei der Chlorierung entstanden zu sein scheint. Das „Teresantalan“ (V) wäre ja nichts anderes als Tricyclen, welches letzteres einen festen, bei 64—65° schmelzenden Körper vorstellt.

Wir haben diese Umwandlung dagegen mit gelinderen Reagentien durchführen können. Aus dem Teresantalol wurde durch Oxydation mit Chromsäure der entsprechende Aldehyd, das Teresantalal hergestellt und dessen Semicarbazon⁵⁾ nach der Methode von *Wolff*⁶⁾ mit Natriumäthylat erhitzt. Es entstand so tatsächlich das Tricyclen (V). Ein direkter Vergleich dieses Kohlenwasserstoffs mit einem nach anderem Verfahren hergestellten Präparat könnte nicht als Identitätsbeweis benützt werden, da die Kohlenwasserstoffe des Pentoceansystems meistens keine gegenseitige Schmelzpunktsdepressionen zeigen⁷⁾. Es

¹⁾ *Ruzicka* und *Stoll*, *Helv.* **5**, 929 (1922).

²⁾ *B.* **44**, 460 (1911).

³⁾ Vgl. die Abbildung desselben in *Helv.* **1**, 124 (1918).

⁴⁾ *B.* **40**, 3101 (1907).

⁵⁾ Dieser Weg ist einfacher ausführbar, als der von *P. Lipp*, *B.* **53**, 772 (1920), bei der analogen Umwandlung des Tricyclals in Tricyclen über das entsprechende Azin eingeschlagene.

⁶⁾ *A.* **394**, 86 (1912).

⁷⁾ *P. Lipp*, *B.* **53**, 780 (1920).

wurde daher der gewonnene Kohlenwasserstoff durch Einwirkung von Eisessig-Schwefelsäure in Isobornyl-acetat übergeführt und sowohl das daraus erhaltene Isorneol (VI), der weiter aus letzterem durch Oxydation mit Chromsäure in Eisessiglösung gewonnene Campher und dessen Semicarbazon mit Vergleichspräparaten durch Smp. und Mischproben identifiziert. Diese Überführung der Teresantalssäure in Campher bildet auch eine, wenn nicht völlig einwandfreie, so doch ausserordentlich wahrscheinliche Stütze für die Lage des Dreiringes nach Formel I (= II), denn die Hydroxyl-anlagerung an die 2-Stellung (beim Entstehen des Isorneols) zeigt, dass dieses Kohlenstoffatom ein Bestandteil des labilen Ringes der Teresantalssäure sein muss, wohnach kaum mehr eine andere plausible Lagerungsart eines solchen Ringes als die nach der *Semmler*'schen Formel übrig bleibt.

Herstellung des Teresantalals (Aldehyd entsprechend der Formel IV).

Die benützte Teresantalssäure war aus ostindischem Sandelholzöl gewonnen und uns in freundlicher Weise von der Firma *Schimmel & Co.* zur Verfügung gestellt. Der daraus durch Behandeln des Silbersalzes mit Methyljodid hergestellte Methyl ester wurde durch Natrium und Alkohol ins Teresantalol umgewandelt, entsprechend den Vorschriften von *Semmler* und *Bartelt*¹⁾. Der Smp. des Teresantalols lag nach dem Umkrystallisieren aus Petroläther bei 114° in Übereinstimmung mit den Angaben der obigen Autoren.

Zur Oxydation des Alkohols wurden zwei Verfahren ausprobiert: Oxydation mit Chromsäure in Eisessiglösung und in wässrig-benzolischer Mischung. Da die letztere Arbeitsweise vorzuziehen ist, so sei sie hier kurz angeführt. 9,3 gr Teresantalol wurden in 100 cm³ Benzol gelöst und mit einer Lösung von 9,3 gr Kaliumbichromat und 11 gr Schwefelsäure in 100 cm³ Wasser mehrere Stunden auf der Schüttelmaschine geschüttelt und dann noch unter oftmaligem Umschwenken bis zur vollständigen Grünfärbung am Wasserbade erhitzt. Nach dem Versetzen mit Sodalösung wurde die Benzolschicht abgetrennt und nach dem Verdampfen des Lösungsmittels der das Teresantalal enthaltende Rückstand direkt ins Semicarbazon verwandelt, das in einer Rohausbeute von etwa 50% erhalten wurde. Nach dem Umkrystallisieren aus Methylalkohol wird es in Form von bei 217° schmelzenden Nadelchen gewonnen.

4,248 mgr Subst.	gaben	9,920 mgr CO ₂	und	3,10 mgr H ₂ O
C ₁₁ H ₁₇ ON ₃	Ber. C	63,74	H	8,26%
	Gef. „	63,71	„	8,16%

Überführung des Teresantalals in Tricyclen und Campher.

Das Semicarbazon wurde mit einer Lösung von 0,3 Gewichtsteilen Natrium in 10 Teilen abs. Alkohols im Bombenrohr 8 Stunden auf

¹⁾ B. 40, 3101 (1907).

180° erhitzt. Bei der Aufarbeitung musste auf die starke Flüchtigkeit des Tricyclens Rücksicht genommen werden; es wurde daher auf ein Abdestillieren des Alkohols verzichtet, mit Wasser stark verdünnt und mit ganz tiefsiedendem Petroläther ausgezogen. Der nach dem Verdampfen des Petroläthers zurückbleibende Kohlenwasserstoff siedet bei 150—152° und schmilzt bei ca. 55°. Derselbe besteht wohl, entsprechend den Erfahrungen, die *P. Lipp*¹⁾ bei der analogen Umwandlung des Tricyclals in Tricyclen gemacht hat, nicht aus reinem Tricyclen, sondern enthält wahrscheinlich noch eine gewisse Menge Camphen, worauf auch der für reines Tricyclen (Smp. 64°) zu tiefe Smp. hinweist. Da jedoch die weitere beabsichtigte Umwandlung sowohl von Tricyclen wie von Camphen ausgehend gleichartig verläuft, wurde auf eine mit Verlusten verbundene Reindarstellung des Kohlenwasserstoffs verzichtet und die ganze Menge nach dem Verfahren von *Bertram* und *Walbaum*²⁾ mit Eisessig-Schwefelsäure ins Isobornyl-acetat verwandelt. Letzteres liefert nach dem Verseifen und Umkrystallisieren aus Alkohol bei 210° schmelzendes Isoborneol, das nach der Mischprobe mit einem Vergleichspräparat identisch war. Der daraus wie schon oben erwähnt hergestellte Campher und dessen Semicarbazon wurden durch Smp. und Mischproben (175° bzw. 235°) identifiziert.

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

Über die thermische Zersetzung unsymmetrischer Diacyl-Peroxyde

von *Fr. Fichter* und *Hans Erlenmeyer*.

(2. I. 1926.)

1. Mechanismus des Zerfalls der Diacyl-peroxyde.

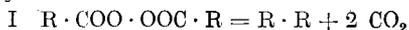
Wir sind seit mehreren Jahren mit Versuchen beschäftigt, um die Hypothese zu prüfen, ob die *Kolbe*'sche Kohlenwasserstoffsynthese auf das intermediäre Auftreten von Diacyl-peroxyden an der Anode zurückzuführen ist³⁾. Über den Weg, auf dem die Diacyl-peroxyde aus den Fettsäuren oder aus ihren Salzen entstehen, sowie über die Ursache des raschen Zerfalls der Peroxyde an der Anode haben wir uns auf Grund von demnächst zu veröffentlichenden Arbeiten ganz neue Vorstellungen gebildet, die zum Teil von den früheren vorläufigen und noch unvollkommenen Hypothesen abweichen. Heute soll indes eine andere Frage behandelt werden, nämlich die, durch welchen Mechanismus die Diacyl-peroxyde synthetische Kohlenwasserstoffe

¹⁾ l. c.

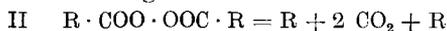
²⁾ *J. pr.* [2] **49**, 1 (1894).

³⁾ Vgl. die Zusammenfassung *Tr. Am. Elektrochem. Soc.* **45**, 131 (1924).

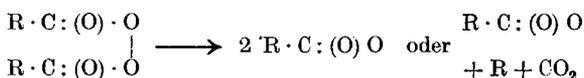
liefern. Durch Untersuchung der thermischen Zersetzung einer Reihe von Diacyl-peroxyden haben wir gezeigt, dass der Zerfall beim Erwärmen über den Explosionspunkt¹⁾ nach Gleichung I erfolgt, und damit die Kolbe'sche Elektrosynthese nachahmt:



Diese summarische Darstellung sagt aber nichts darüber aus, ob die Verknüpfung der Alkylreste deshalb vor sich geht, weil sie von vornherein zusammen in der gleichen Molekel stecken, oder ob nach Gleichung II zuerst eine völlige Aufspaltung der Peroxydmolekel in Kohlendioxyd und Alkylradikale eintritt, der dann die Assoziation der Alkyle nach IIa nachfolgt:



In einer kürzlich erschienenen Abhandlung vertreten *H. Wieland* und *F. G. Fischer*²⁾ den Standpunkt, unsere Zersetzungsversuche mit Diacyl-peroxyden laufen darauf hinaus, dass intermediär die freien unbeständigen Acyloxyl-radikale entstehen:



Dabei würden also schliesslich Alkylradikale frei werden und sich nach Gleichung IIa zu synthetischen Kohlenwasserstoffen vereinigen müssen. *H. Wieland* hat indes selbst an verschiedenen Stellen³⁾ betont, dass freie Radikale gar keine Neigung haben, sich durch Polymerisation abzusättigen. Für die eigentlichen Alkylradikale sind die Versuche von *F. Hein* und seinen Mitarbeitern⁴⁾ über die Elektrolyse der Alkali-alkyle von grösster Bedeutung; aus einer Lösung von Natriumäthyl in Zinkäthyl wurde an der Anode als Hauptprodukt ein hälftiges Gemisch von Äthan und Äthylen erhalten, das aus den Äthylradikalen nach der *Wieland*'schen Disproportionierungsregel entstanden war, während das Polymerisationsprodukt Butan sehr zurücktrat.

2. Acetyl-benzoyl-peroxyd.

Um die Entscheidung zwischen den Gleichungen I und II zu treffen, stellten wir Zersetzungsversuche mit einem unsymmetrischen⁵⁾ Diacyl-peroxyd an. Die Zersetzung eines solchen unsymmetrischen Peroxyds von der Formel $\text{R} \cdot \text{COO} \cdot \text{OOC} \cdot \text{R}_1$ sollte an der Art der Zersetzungsprodukte erkennen lassen, in welcher Weise und in welchem

¹⁾ Vgl. *W. Dietrich*, *Helv.* **8**, 149 (1925).

²⁾ *A.* **446**, 58 ff. (1925).

³⁾ *A.* **446**, 35 (1925); *B.* **55**, 1518 (1922).

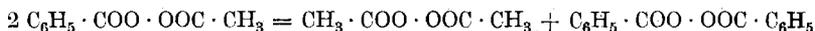
⁴⁾ *Z. El. Ch.* **28**, 469 (1922); *Z. anorg. Ch.* **141**, 161 ff., speziell 179 (1924).

⁵⁾ *Edwin Brunner* hat bereits durch Zersetzung der unsymmetrischen Acetyl-peroxyd-bernsteinsäure eine unsymmetrische Kolbe'sche Elektrosynthese nachgeahmt, *Helv.* **8**, 651 (1925).

Betrag bei der Explosion die Spaltung der Molekel eintritt. Verläuft die Reaktion nach Gleichung I, so dürfte im wesentlichen nur der Kohlenwasserstoff von der Form $R \cdot R_1$ erwartet werden. Ein Auftreten von Verbindungen $R-R$ und R_1-R_1 dagegen würde durch Gleichung II, d. h. durch das intermediäre Auftreten freier Alkylradikale, die sich, wenn sie es überhaupt tun, eher symmetrisch als unsymmetrisch zusammenlagern, verständlich gemacht.

Als unsymmetrisches Peroxyd wurde das Acetyl-benzoyl-peroxyd $CH_3 \cdot COO \cdot OOC \cdot C_6H_5$, gewählt¹⁾. Nach Gleichung I ist als Hauptreaktionsprodukt Toluol, nach Gleichung II aber sind Diphenyl und Äthan zu erwarten. Das von *Emil Erlenmeyer jun.*²⁾ entdeckte Peroxyd wurde gewonnen nach den Angaben von *Nef*³⁾ durch Autoxydation eines auf Sand ausgebreiteten Gemisches von Benzaldehyd und Essigsäure-anhydrid an der Luft. Es wurde in schönen Krystallen erhalten und schwankte in seinem Peroxydgehalt nach dem Umkrystallisieren aus Ligroin zwischen 90 und 98%.

Unterhalb seines Zersetzungspunktes (85—100°, *Nef*) ist Acetyl-benzoyl-peroxyd recht beständig. Es lässt sich mehrere Male schmelzen, ohne seinen Smp. (37—39°) zu ändern. Es ist sogar mit Wasserdampf flüchtig, und erleidet dabei nur unwesentliche Zersetzung. Ein vorher 90-proz. Peroxyd wurde z. B. mit dem Gehalt von 71% aus der Vorlage wieder gewonnen. Diese Feststellungen sind wichtig im Hinblick auf die Frage, ob bei den Explosionsversuchen während der Anheizperiode eine Umlagerung des Acetyl-benzoyl-peroxyds nach



stattfindet. Das ist offenbar nicht oder nur in beschränktem Mass der Fall. Beim Reiben erwies sich Acetyl-benzoyl-peroxyd als tribolumineszent.

Die Zersetzung wurde in einer mit Zinn ausgeschlagenen Stahlbombe vorgenommen, welche in ein auf 200° vorgewärmtes Ölbad eingetaucht wurde. Der Zeitpunkt der Explosion konnte stets durch einen dumpfen Knall festgestellt werden; die Bombe wurde danach sogleich gut gekühlt. Bei der Aufarbeitung wurde zuerst das bei der Explosion entstandene Gas abgelassen. Das Kohlendioxyd wurde in einem vorgelegten Kaliapparat absorbiert und gewogen. Der Rest des Gases wurde für eine genaue Gasanalyse in einem Gasgasmeter aufgefangen. Der flüssige Explosionsrückstand wurde nach dem Öffnen der Bombe mit Wasser in einen Kolben gespült und einer fraktionierten Destillation mit Wasserdampf unterworfen. Für eine glatte Trennung der flüssigen Kohlenwasserstoffe von den festen ist es sehr vorteilhaft, zu Beginn der Destillation ein eigentliches Sieden zu vermeiden.

Bestimmung des Peroxydgehalts.

0,5170 gr Subst. verbrauchten 56,6 cm³ 0,1-n. $Na_2S_2O_3$

$C_9H_8O_4$ Ber. O 8,89%

Gef. „ 8,76% Prozentgehalt 98,5.

¹⁾ Vgl. *P. C. Freer* und *F. Novy*, *Am.* **27**, 161 (1902); sie wollen bei der Zersetzung Methan erhalten haben. Weitere Literaturstellen *A. M. Clover* und *G. F. Richmond*, *Am.* **29**, 179 (1903); *W. P. Jorissen* und *W. E. Ringer*, *Chem. Weekblad* **2**, 19 (1905).

²⁾ *B.* **27**, 1959 (1894).

³⁾ *A.* **298**, 284 (1897).

Derartiges Material wurde in der beschriebenen Weise explodiert.

3 gr Subst. gaben 1,3125 gr CO₂

2 gr Subst. gaben 0,8794 gr CO₂

C₉H₈O₄ Ber. 2 CO₂ 49,42%

Gef. „ 43,75; 43,97%

Gasanalyse des Restgases. Bestimmung der gasförmigen Kohlenwasserstoffe.

9¹⁾ cm³

mit O₂ 50,2 cm³

nach der Explosion . 35,5 cm³

Kontraktion 14,7 cm³

nach der Explosion . 12 cm³ CO₂

C₂H₆ (Äthan) Ber. Verhältnis Kontraktion: CO₂ 1,25

Gef. Verhältnis Kontraktion: CO₂ 1,22

Der in der Bombe verbliebene Rückstand war leichtflüchtig und roch nach aromatischen Kohlenwasserstoffen. Bei der Destillation mit Wasserdampf aus schwach alkalischer Lösung ging anfangs ein Öl (0,8 gr aus 3 gr Peroxyd) über, die später folgenden Anteile erstarrten jedoch in der Vorlage (0,12 gr aus 3 gr Peroxyd). Zur Untersuchung des Öls auf Toluol wurde es nach den Angaben von *Ullmann* und *Uzbachian*²⁾ mit Kaliumpermanganat oxydiert. Toluol geht dabei fast quantitativ in Benzoesäure über. Vergleichsversuche, bei welchen zu Toluol Diphenyl zugesetzt wurde, oder wo Mischungen von Diphenyl und Benzol ohne Toluol oxydiert wurden, bewiesen die Brauchbarkeit der Methode, insofern aus jenen Kohlenwasserstoffen keine Benzoesäure entstand.

0,8 gr des bei der Explosion gewonnenen Öls wurden mit einem Überschuss von Kaliumpermanganat mehrere Stunden auf dem Dampfbad bei 95° am Rückflusskühler gekocht. Dabei wurde nicht alles Öl wegoxydiert. Nach der Entfernung des unangegriffenen Öls, der Beseitigung des überschüssigen Kaliumpermanganats durch Wasserstoffperoxyd, und der Abtrennung des Braunsteins wurde die wässrige Lösung eingengt, mit Salzsäure angesäuert und alsdann mit Äther extrahiert. Der getrocknete Äther hinterliess 0,47 gr Substanz, die sich durch ihre Säurenatur und durch ihren Smp. 121° als Benzoesäure zu erkennen gab. Diese 0,47 gr Benzoesäure entsprechen indes bloss einem Gehalt von 0,35 gr Toluol in den 0,8 gr Ausgangsöl.

Ein anderer Versuch ergab aus 0,95 gr Öl 0,63 gr Benzoesäure, entsprechend 0,48 gr Toluol.

Der unangegriffene Teil des Öles war nun kein Toluol mehr, sondern Benzol, das sich schon durch den Geruch verriet.

Eine grössere Menge des Rohöls, 2,8 gr, wurden im *Widmer'schen*³⁾ Mikrofraktionierkolben destilliert. Die ersten Anteile zeigten den Sdp. des Benzols 80°. Bei den letzten Fraktionen stieg das Thermometer auf 110°. Von diesen toluol-reichsten Fraktionen wurden Elementaranalysen ausgeführt:

0,1940 gr Subst. gaben 0,6484 gr CO₂ und 0,1527 gr H₂O

0,1363 gr Subst. gaben 0,4558 gr CO₂ und 0,1130 gr H₂O

C₆H₆ (Benzol) Ber. C 92,25 H 7,75%

C₇H₈ (Toluol) Ber. „ 91,24 „ 8,76%

Gef. „ 91,15; 91,20 „ 8,81; 9,27%

¹⁾ Aus etwa 0,3 gr Acetyl-benzoyl-peroxyd stammend.

²⁾ B. 36, 1797 (1903).

³⁾ Helv. 7, 59 (1924).

Die flüssigen Reaktionsprodukte setzen sich also zusammen aus 50—60% Benzol und 44—50% Toluol.

Die bei der Destillation mit Wasserdampf erhaltene feste Fraktion erwies sich nach dem Umkrystallisieren als Diphenyl vom Smp. 70°.

Die Versuche ergeben demgemäss folgendes Bild. Es entsteht sowohl Toluol, als auch Äthan und Diphenyl, daneben aber tritt unerwarteterweise in nicht unerheblichen Mengen Benzol auf. Diese Zusammensetzung der Reaktionsprodukte will somit auf keine der beiden Reaktionsgleichungen stimmen. Das Auftreten von Benzol schliesst auch die Möglichkeit aus, dass die Reaktion sich zugleich nach beiden Gleichungen vollzieht.

Nun kommt aber noch ein ganz anderer Gesichtspunkt für die Beurteilung der Zusammensetzung des erhaltenen Kohlenwasserstoffgemisches in Betracht; nämlich die Tatsache, dass im Moment der Explosion eine sehr hohe Temperatur erreicht wird, so dass die *Unbeständigkeit des Toluols bei höherer Temperatur* eine Rolle spielt. Aus Untersuchungen von *Berthelot*¹⁾ und später von *Ferko*²⁾ ist bekannt, dass Toluol schon beim Durchleiten durch eine eiserne, im Verbrennungsofen erhitzte Röhre weitgehende Zersetzung erleidet. So erhielt *Ferko* aus 1½ Liter Toluol u. a. 150 gr Benzol, 180 gr Toluol, 27 gr Diphenyl, 7 gr Styrol, 40 gr Naphtalin. Ob ausserdem Äthan entsteht, gibt er nicht an; er hat die Gase offenbar gar nicht untersucht.

Die bei der Zersetzung des Acetyl-benzoyl-peroxyds erhaltenen Ergebnisse sind nach unserer Auffassung folgendermassen zu deuten: es entsteht zuerst nach Gleichung I Toluol, aus diesem aber durch weitere Zersetzung bei der hohen Temperatur der Explosion Benzol und Diphenyl.

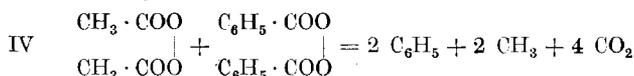
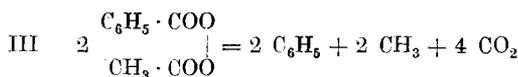
3. Versuche mit Gemischen von Diacetyl-peroxyd und Dibenzoyl-peroxyd.

Der Reaktionsverlauf bei der thermischen Zersetzung des Acetyl-benzoyl-peroxyds hat im vorigen Abschnitt eine einleuchtende Erklärung gefunden; indes ist damit die eigentliche Frage, ob bei der Explosion der Peroxyde wirklich freie reaktionsfähige Alkylradikale auftreten, noch nicht beantwortet. Die Entscheidung hierüber ist von der Zersetzung eines Gemisches von Diacetyl-peroxyd und Dibenzoyl-peroxyd zu erwarten.

Werden nämlich bei der Explosion der Peroxyde die Kohlenwasserstoffradikale als solche frei, so müssten die Endprodukte der Explosion eines Gemisches von Dibenzoyl-peroxyd mit Diacetyl-peroxyd mit denen der Explosion von Acetyl-benzoyl-peroxyd völlig übereinstimmen; denn im Augenblick der Explosion sind bei der Annahme völliger Dissoziation beide Systeme miteinander identisch:

¹⁾ A. 142, 254 (1867).

²⁾ B. 20, 662 (1887).



Diacetyl-peroxyd wurde nach den Angaben von *Clover* und *Richmond*¹⁾ hergestellt. 2,3 gr des Präparats wurden mit 5 gr Dibenzoyl-peroxyd²⁾ (äquimolekulare Mengen) gemischt und in der Stahlbombe zur Explosion gebracht. Die Gase haben wir nicht untersucht, es ist anzunehmen, dass sie aus Äthan und Kohlendioxyd bestanden. Die Aufarbeitung wurde in der gleichen Weise wie beim Acetyl-benzoyl-peroxyd vorgenommen. Bei der Destillation mit Wasserdampf wurde als erste Fraktion 0,9 gr Öl gewonnen. Die Oxydation desselben mit Kaliumpermanganat hinterliess nur eine Spur eines nicht charakterisierbaren Körpers. Das nicht angegriffene Öl erwies sich bei einer Siedepunktsbestimmung im *Schleiermacher*'schen³⁾ Apparat als Benzol vom Sdp. 80°. Die feste Fraktion (1,6 gr) war Diphenyl, charakterisiert durch seinen Smp. von 70°. Qualitativ sind die Produkte ähnlich wie bei den früheren Versuchen; vergleicht man aber die quantitative Zusammensetzung der verschiedenen Produkte, die einerseits reines Acetyl-benzoyl-peroxyd ergibt, mit den andererseits aus einem Gemisch von Dibenzoyl-peroxyd und Diacetyl-peroxyd erhaltenen, so ist der Unterschied schlagend zu erkennen:

	Acetyl-benzoyl-peroxyd aus 3 gr → 0,8 gr Öl % C ₆ H ₅ ⁴⁾		Diacetyl-peroxyd und Dibenzoyl-peroxyd aus 2,3 gr + 5 gr → 0,9 gr Öl % C ₆ H ₅	
	Toluol	0,35 gr	22%	—
Benzol	0,45 gr	33%	0,9 gr	26%
Diphenyl . . .	0,12 gr	1%	1,6 gr	52%

Diese Tabelle beweist klar, dass die Zersetzung eines Peroxyds von der Formel R · COO · OOC · R₁ nicht die gleichen Produkte liefert wie die Zersetzung des Gemisches R · COO · OOC · R + R₁ · COO · OOC · R₁. Somit ist die Annahme, dass die Radikale R und R₁ aus der Molekel des Peroxyds R · COO · OOC · R₁ vorübergehend frei werden und unabhängig voneinander reagieren, als widerlegt zu betrachten. Bei der thermischen Zersetzung von Peroxyden bleibt der Verband der Molekel

¹⁾ Am. **29**, 179 (1903).

²⁾ das wir der Liebenswürdigkeit des Hrn. Dr. Ing. *H. Gehlissen* bzw. der Herren *Noury* und *van der Lande* in Deventer verdanken.

³⁾ B. **24**, 944 (1891).

⁴⁾ Die Zahlen geben an, in welcher Verteilung die hypothetischen Phenylradikale im Endprodukt wieder erscheinen.

soweit erhalten, als die beiden Alkyl- und Arylradikale unter Herauspressen der Peroxybrücke $\text{-COO} \cdot \text{OOC-}$ ihre gegenseitige Anziehungssphäre nicht verlassen¹⁾).

4. Diacetyl-peroxyd und Jod.

Kaufler und *Herzog*²⁾ haben Diacetyl-peroxyd in Benzollösung mit Jod reagieren lassen, konnten aber das aus den eventuell freier werdenden Alkylradikalen zu erwartende Methyljodid nicht fassen. Sie geben keine Einzelheiten über den Versuch, keine Gewichte, keine Temperaturen; da sie ausserdem in Lösung gearbeitet haben, d. h. unter Umständen, wo ein glatter Zerfall in Kohlendioxyd und Äthan bzw. Methyl nicht verbürgt ist, wenn sich wenigstens Diacetyl-peroxyd analog verhält wie Dibenzoyl-peroxyd³⁾, so hielten wir es für nützlich, den Versuch zu wiederholen.

1,5 gr Diacetyl-peroxyd und 2,5 gr Jod wurden zusammengemischt und in einer Bombe explodiert. Es entstand jedoch nie eine Spur eines Halogenkohlenwasserstoffs. Man muss daraus denselben Schluss ziehen wie aus den Versuchen mit Acetyl-benzoyl-peroxyd und mit dem Gemisch von Dibenzoyl-peroxyd mit Diacetyl-peroxyd, dass nämlich beim Zerfall der Diacetyl-peroxyde keine einzelnen Alkylradikale frei werden.

5. Bildung von Benzol aus Diphenyl.

Eine Aufklärung bedurfte nun noch das Auftreten von Benzol bei der Zersetzung des Gemisches von Diacetyl-peroxyd mit Dibenzoyl-peroxyd.

Dass bei der Explosion von Acetyl-benzoyl-peroxyd Benzol als weiteres Zersetzungsprodukt des sicher nachgewiesenen Toluols auftrat, war zu verstehen. Bei der Explosion eines Gemisches der beiden Peroxyde konnten wir jedoch niemals Toluol finden; es musste somit nach einer anderen Quelle des Benzols gesucht werden.

Aus den primären Zersetzungsprodukten des Dibenzoyl-peroxyds und des Diacetyl-peroxyds, Diphenyl und Äthan, war nach den bisherigen Angaben keine Benzolbildung herzuleiten. Es wurde daher elektrochemisch dargestelltes Äthan mit Diphenyldämpfen durch ein Porzellan- bzw. Eisenrohr bei 500—600° durchgeleitet. Die Dämpfe traten am Ende des Apparates in Wasser, wurden dadurch kondensiert und ergaben eine feste Reaktionsmasse. Bei der vorsichtigen Destillation mit Wasserdampf liess sich daraus als erste Fraktion eine nicht unbedeutliche Menge Benzol⁴⁾ gewinnen. Die Beobachtung, dass Diphenyl pyrochemisch Benzol liefert, bildet das Gegenstück zur bekannten *Berthelot'schen*⁵⁾ Darstellung von Diphenyl aus Benzol. Das gleiche Resultat ergab das Durchleiten von Diphenyldämpfen ohne

¹⁾ *Wieland* diskutiert die bis zu einem gewissen Grad vergleichbare Möglichkeit der Bildung von Tetraphenyl-methan aus Phenylazo-triphenyl-methan, mit den Worten: „dass der Azostickstoff vermöge seines hohen Bindungspotentials aus der Molekel gleichsam herausbricht, ohne deren Bestand im übrigen weiter in Mitleidenschaft zu ziehen“, *B.* 55, 1817 (1922). Auf die Analogie zwischen Peroxyden und Diazoverbindungen hat neuerdings *H. Gelissen* aufmerksam gemacht, *B.* 58, 984 (1925).

²⁾ *B.* 42, 3860 (1909); vgl. dazu *H. Erlenmeyer*, *Helv.* 8, 792 (1925).

³⁾ Vgl. *H. Gelissen* und *P. H. Hermans*, *B.* 58, 285 (1925).

⁴⁾ Auch eine genaue Prüfung liess kein Toluol erkennen.

⁵⁾ *J.* 1866, 707.

Äthan; das letztere ist also ohne Bedeutung für die Bildung von Benzol. Dabei konnte ausser Benzol und neben viel unangegriffenem Diphenyl auch Diphenyl-benzol vom Smp. 208° nachgewiesen werden.

Danach ist die Bildung von Benzol bei obigen Explosionsversuchen darauf zurückzuführen, dass das primär entstandene Diphenyl bei der auftretenden hohen Temperatur unter anderm Benzol liefert.

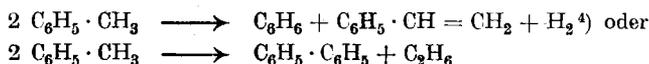
6. Bildung von Benzol bei der Zersetzung von Dibenzoyl-peroxyd.

In den bisher veröffentlichten Arbeiten über die Zersetzung von Dibenzoyl-peroxyd¹⁾ ist keine Angabe über das Auftreten von Benzol zu finden. Deshalb wurde eine grössere Menge Dibenzoyl-peroxyd (12 gr) in der Stahlbombe zersetzt. Die vorsichtige Destillation des Rückstandes mit Wasserdampf ergab als erste Fraktion reines Benzol (1,8 gr). Aus der grossen Menge von unverändertem Diphenyl liess sich durch fraktionierte Destillation das zuerst von *Fichter* und *Fritsch*²⁾ bei dieser Gelegenheit gefundene p,p'-Diphenyl-benzol mit dem Smp. 208° isolieren.

In diesem Zusammenhange sei bemerkt, dass sich alle beobachteten Umsetzungen der Peroxyde bzw. der daraus entstehenden Kohlenwasserstoffe im Gasraume sehr gut in Einklang bringen lassen mit den Ansichten, die *W. A. Bone* und *H. F. Coward*³⁾ geäussert haben über das Verhalten von Kohlenwasserstoffen bei hoher Temperatur. Analog der von ihnen z. B. für Äthan gefundenen Umsetzung:



lässt sich für Toluol schreiben



und für Diphenyl:



d. h. die Zersetzung führt stets zu einem wasserstoffreicheren und zu einem wasserstoffärmeren Produkt (Disproportionierung).

¹⁾ Vgl. *W. Dietrich*, *Helv.* **8**, 149 (1925), und die zahlreichen Publikationen von *H. Gelissen*, speziell *B.* **58**, 285 (1925).

²⁾ *Helv.* **6**, 335 (1923). Es sei darauf hingewiesen, dass die damals gegebene Andeutung, das p,p'-Diphenyl-benzol sei aus vorübergehend frei gewordenen Phenylradikalen entstanden, vom Standpunkt der hier geschilderten Versuche nicht aufrecht zu erhalten ist. *H. Gelissen* und *P. H. Hermans*, *B.* **58**, 285 (1925), haben die Bildung von p,p'-Diphenyl-benzol aus Benzoyl-peroxyd und Benzol bei niederen Temperaturen erklärt; ob diese Auffassung auch für die Explosionsversuche zutrifft, ist noch zu prüfen.

³⁾ *Soc.* **93**, 1202 (1908).

⁴⁾ *Ferko* (*loc. cit.*) fand bei seiner Art der Toluolzersetzung Styrol und dann grössere Mengen Naphtalin.

7. Zusammenfassung.

a) Acetyl-benzoyl-peroxyd liefert bei thermischer Zersetzung in der Gasphase, ohne Lösungsmittel, Toluol, und durch weitere Veränderung des letzteren bei der hohen Temperatur, Äthan, Diphenyl und Benzol.

b) Ein Gemisch von Diacetyl-peroxyd und Dibenzoyl-peroxyd, das bei völliger Spaltung in Alkyl- und Arylradikale im Momente der Explosion mit dem zerfallenden Acetyl-benzoyl-peroxyd identisch sein müsste, liefert kein Toluol, sondern nur Diphenyl und Benzol, und zwar viel mehr Diphenyl als das Acetyl-benzoyl-peroxyd.

c) Diacetyl-peroxyd und Jod geben bei der Explosion des Peroxyds kein Methyljodid.

d) Diphenyldampf liefert bei 500—600° Benzol und etwas p,p'-Diphenyl-benzol; dieselben Produkte lassen sich auch bei der Explosion des Dibenzoyl-peroxyds nachweisen.

e) Alle unsere in der Gasphase ohne Lösungsmittel und oberhalb des Explosionspunktes der Peroxyde durchgeführten Versuche lassen sich am besten verstehen auf Grund der Annahme, dass beim Zerfall der Peroxyde die Alkylradikale oder die Arylradikale nicht wirklich frei werden, sondern in ihrer gegenseitigen Anziehungssphäre bleiben. Die hohe durch die Explosion erzeugte Temperatur lässt aber manchmal an Stelle der ursprünglichen synthetischen Kohlenwasserstoffe ihre pyrogenen Umwandlungsprodukte entstehen.

Basel, Anstalt für Anorganische Chemie.

Le phénomène de la teinture de la soie à l'acétate de cellulose II¹⁾

par **Valentin Kartaschoff.**

(4. I. 26.)

C. DES COLORANTS ET DES MÉTHODES DE DOSAGE.

Pour pouvoir obtenir des résultats absolus sur la montée des colorants, il est indispensable de les avoir d'une grande pureté. Les méthodes que nous avons employées pour la purification des colorants sont les suivantes.

Les colorants directs pour coton ont été dialysés 15 jours dans l'eau courante et ensuite 15 jours dans de l'eau distillée. Dans ce but nous avons construit un appareil à circuit permanent, qui nous a donné de très bons résultats.

¹⁾ 1ère partie, voir Helv. **8**, 928 (1925).

- A = distillateur
- B = calorifuge
- C = dialyseur en parchemin
- D = bain à eau dist.
- E = tube de retour

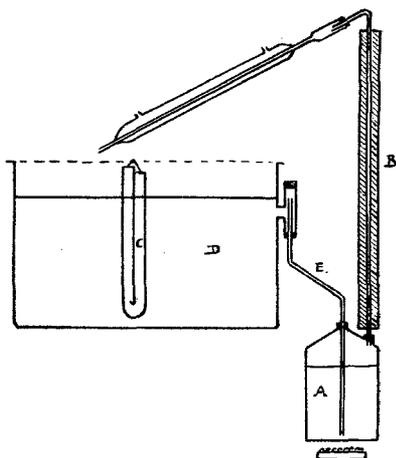


Fig. 1

Après les 4 semaines de dialyse, on évaporait le contenu du tube en parchemin, et extrayait le résidu dans un *Soxhlet* avec un solvant organique approprié. Les corps ainsi obtenus étaient les acides libres des colorants, pour les essais de teinture on ajoutait à la solution ou suspension aqueuse une quantité calculée de carbonate de sodium et maintenait le tout au bouillon pendant une demi-heure, pour permettre la salification totale de l'acide libre.

Les colorants acides et au chrome ont été préparés purs, par la précipitation de leur acide libre généralement peu soluble, cristallisation et extraction de celui-ci, les colorants basiques par préparation et purification de leur base, les dérivés de la gallocyanine en nous servant des données de *Bodmer*¹⁾.

Les colorants employés furent mis à notre disposition par la *Fabrique de produits chimiques Sandoz*, que nous nous permettons de remercier ici. Nous avons choisi des colorants de classes tout à fait différentes pour pouvoir si possible généraliser les résultats.

Pour la détermination quantitative de la montée des colorants nous avons choisi la méthode colorimétrique, car elle peut être employée pour le dosage des colorants de classes tout à fait différentes, et donne une erreur absolue constante. L'appareil employé pour le dosage était le colorimètre de *Burker*, construit par *C. Leitz* à Wetzlar, qui est d'une grande précision et donne des résultats aussi justes que la titration des colorants soit par la méthode au chlorure de titane, soit par la méthode à l'hydrosulfite.

Pour déterminer la quantité du colorant absorbée par la fibre, on dosait colorimétriquement les concentrations initiale et finale du bain. Cette méthode ne donne pas toujours des résultats justes car on

¹⁾ *E. Bodmer*, Diss. Zurich, 1908.

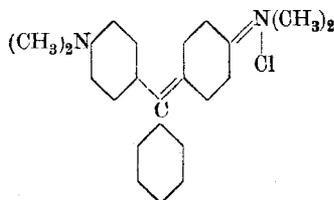
élimine à priori le colorant précipité à la surface de la fibre et le considère comme étant dissous par la soie acétylée. Nous aurons l'occasion de voir plus tard les erreurs que cette méthode peut entraîner.

La détermination du coefficient de partage a aussi été faite colorimétriquement. Il est toutefois nécessaire de comparer les solutions strictement saturées par le solvant organique employé. Car autrement la différence de réfraction de la solution peut entraîner des erreurs notables.

Vitesse de montée du colorant.

Nous avons choisi comme exemple, un colorant possédant une bonne affinité pour la soie à l'acétate de cellulose.

Vert malachite.



Schulz-Jul. 495
P. M. 364,79.

Les abréviations suivantes ont été choisies pour l'interprétation des mesures.

- Ci = concentration initiale
- Cf = concentration finale
- x = colorant absorbé
- a = poids de la fibre
- $\frac{x}{a}$
- $\frac{x}{Cf} = K$, constante de partage.

Ci = 0,1685 gr./l. Temp. 17° C a = 2,26 gr. Volume de la flotte = 100 cm³

t (minutes)	Ci	x	$\frac{x}{a}$
0	16,85	—	—
12	14,938	1,912	0,846
27	13,502	3,348	1,48
45	13,373	3,477	1,50
70	12,843	4,007	1,77
105	12,575	4,275	1,89
118	12,463	4,387	1,94
283	11,866	4,984	2,20
516	10,942	5,908	2,61
1363	10,768	6,082	2,69
1520	10,767	0,083	2,69

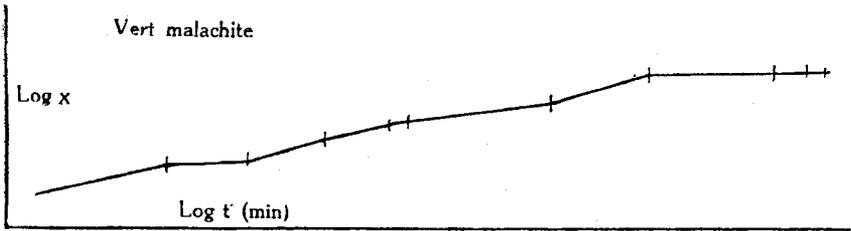


Fig. 2.

La courbe montre qu'il s'agit d'une solubilisation de colorant, car en cas d'absorption, la courbe aurait une allure bien différente. On constate qu'après un certain temps, $\frac{x}{a}$ devient constant. C'est le moment de la saturation de la fibre. En élevant la température, on augmente aussi la vitesse de montée du colorant.

Flotte 100 cm³. Temp. 55° C. Après une heure.

Ci	Cf	x	a	$\frac{x}{a}$
20,87	11,86	9,01	2,463	3,71
20,87	14,76	6,12	1,648	3,72
20,87	13,55	7,32	2,007	3,65
10,43	5,02	5,42	1,952	2,76
10,43	4,62	5,83	2,140	2,74
après 4 heures à 55° C				
20,87	10,44	10,43	2,463	4,28
20,87	13,27	7,60	1,648	4,60
20,87	12,23	8,64	2,007	4,30
10,43	3,92	6,51	1,952	3,33
10,43	3,70	6,74	2,140	3,35

D. LA MONTÉE DES COLORANTS ET LE COEFFICIENT DE PARTAGE.

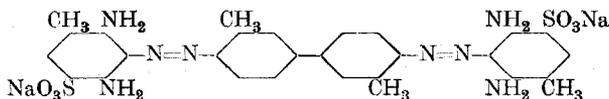
Colorants directs.

Les colorants choisis ne teignent pas la soie à l'acétate, mais donnent un exemple probant de la précipitation superficielle, qui amène des erreurs dans le dosage quantitatif. Les mesures ont été faites de la manière suivante. On teignait à 65° C dans un bain exempt d'électrolytes et parfaitement neutre pendant 2 heures en remuant de temps en temps. L'échevette retirée, le contenu du bain était titré et le colorant calculé par la différence des concentrations. L'échevette était lavée dans de l'eau courante jusqu'à ce qu'elle ne perde plus, séchée et dissoute dans de l'acétone. La quantité de colorant contenue dans la solution acétonique filtrée, fut dosée colorimétriquement. Il est très important de préparer la solution étalon exactement par la même

méthode, car autrement on obtient une différence de nuance, ce qui gêne la détermination colorimétrique. Etant donné la très faible concentration on n'arrive qu'à des résultats très approchés.

Le coefficient de partage était déterminé en prenant 20 cm³ de la solution de colorant et 20 cm³ d'acétate d'éthyle bien neutre. On secoue bien le mélange et laisse reposer 2 heures avant de doser la solution aqueuse. Celle-ci est saturée d'acétate d'éthyle. La solution étalon doit l'être aussi, autrement les nuances ne correspondent plus et donnent des erreurs dans le dosage.

Orangé toluylène R. Schulz-Jul. 362. Col. Ind. 446.



Flotte 100 cm³. a = 2 gr. Temp. = 65° C. Durée 2 heures.

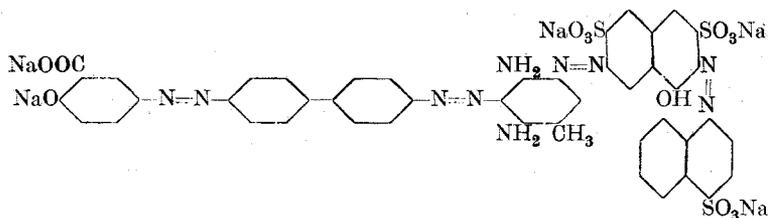
Ci	Cf	x I	Sol. acétone II	K
131,7	128,6	13,1	0,6	0,000457
98,7	88,0	10,7	0,2	
79,0	68,7	9,3	0,3	0,000379
65,8	58,4	7,4	—	
32,9	32,0	0,9	—	

La solution acétonique est si faiblement colorée, qu'il devient impossible d'obtenir des résultats certains. K serait très approché et ne se rapporterait qu'à la quantité de colorant véritablement dissous par la fibre.

Coefficient de partage.

Ci	Cf	x III	K
131,7	125,9	5,8	0,00463
98,7	94,3	4,4	449
65,8	62,7	3,1	493
32,9	31,7	1,2	378

Brun trisulfone B. Schulz-Jul. 449. Col. Ind. 561.



Flotte 100 cm³. Poids de la fibre 2,00 gr. Temp. 65° C. Durée 2 heures.

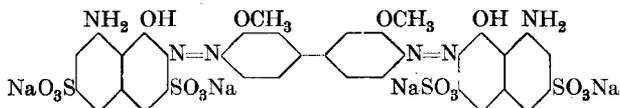
Ci	Cf	xI	Sol. acétone II	K
102,7	81,4	21,3	1,9	0,00185
77,0	58,4	18,6	1,1	141
61,5	48,4	13,1	0,6	99
51,3	38,6	12,7		
25,7	17,3	8,4		

La solution acétonique est trop faible pour qu'il soit possible de déterminer la concentration à forte dilution.

Coefficient de partage.

Ci	Cf	xIII	K
102,7	95,4	7,3	0,00765
77,0	71,1	5,9	831
51,3	47,2	4,1	872
25,7	23,8	1,9	798

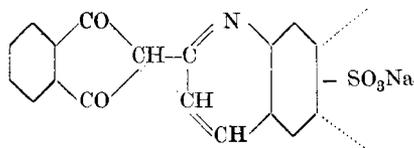
Bleu pur chloramine FF. Schulz-Jul. 424.



Ce colorant donne le même résultat, mais la teinture finale est si faible, qu'il devient impossible de déterminer la teneur en colorant, de la solution acétonique.

Colorants acides.

Jaune de quinoléine. Schulz-Jul. 613. Mélange du mono- et du di-sulfonate.



Teinture en bain neutre. Flotte 100 cm³. Poids de la fibre 1 gr. Temp. 65° C. Durée 2 heures.

Ci	Cf	xI	K
45,7	39,74	5,96	0,151
34,28	29,43	4,85	165
27,42	25,28	2,14	0847
22,85	20,87	1,98	0948
11,43	10,26	0,80	0779

Coefficient de partage.

Ci	Cf	xII	K
39,2	26,9	12,3	0,314
29,4	20,0	9,4	319
19,6	11,9	7,7	389
9,8	7,27	2,53	258

Jaune azo G. Schulz-Jul. 141.

C'est un mélange de divers isomères et teint la soie en un jaune brillant.

Flotte 100 cm³. Poids de la fibre 1 gr. Temp. 65° C. Durée 2 heures.

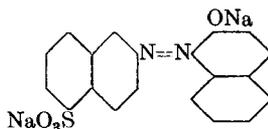
Ci	Cf	xI	K
50,58	41,32	9,26	0,220
37,94	34,92	3,02	0865
30,34	29,02	1,32	0455
25,29	24,78	0,51	0206

Coefficient de partage.

Ci	Cf	xII	K
41,27	29,13	21,14	0,511
30,96	15,54	15,42	498
20,64	11,75	8,89	432
10,32	7,04	3,28	318

La Citronine 0 donne à peu près la même courbe. Il est intéressant de constater la manière dont se comportent les dérivés nitrés vis-à-vis de la soie à l'acétate et des autres solvants organiques.

Ponceau acide. Schulz-Jul. 175.



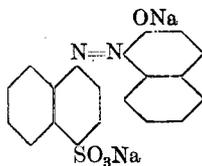
Flotte 100 cm³. Poids de la fibre 1 gr. Temp. 65° C. Durée 2 heures.

Ci	Cf	xI	K
50,85	45,62	5,23	0,114
38,15	33,26	4,98	145
30,52	26,50	4,02	152
25,43	22,01	3,42	155
12,72	11,46	1,26	110

Coefficient de partage.

Ci	Cf	x II	K
50,0	22,8	27,7	0,554
37,5	15,7	21,8	582
25,0	12,3	12,7	508
12,5	5,95	6,55	524

Rocceline. Schulz-Jul. 161.



Flotte 100 cm³. Poids de la fibre 1 gr. Temp. 65° C. Durée 2 heures.

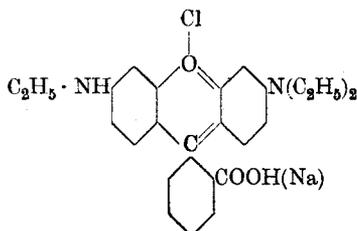
Ci	Cf	x I	K
56,30	49,44	6,86	0,138
42,23	37,11	5,12	138
33,98	29,66	4,32	146
28,15	24,53	3,62	148
14,08	12,31	1,77	144

Coefficient de partage.

Ci	Cf	x II	K
50,0	38,1	11,9	0,238
37,5	29,4	8,1	216
25,0	18,1	6,9	276
12,5	8,84	3,66	284

Colorants basiques.

Rhodamine G. Schulz-Jul. 572.



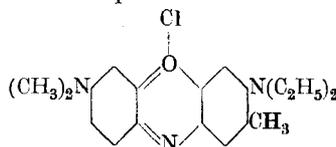
Flotte 100 cm³. Poids de la fibre 2 gr. Temp. 65° C. Durée 2 heures.

Ci	Cf	xI	$\frac{x}{a}$	K
47,93	40,46	7,47	3,74	0,0926
28,76	24,57	4,19	2,09	845
23,97	20,06	3,81	1,96	903
11,98	9,78	2,20	1,10	1125

Coefficient de partage:

Ci	Cf	xIII	K
47,93	12,27	35,66	2,91
35,95	8,40	27,55	3,27
23,97	5,03	18,94	3,77
11,98	2,44	9,54	3,91

Bleu de Capri. Schulz-Jul. 620.



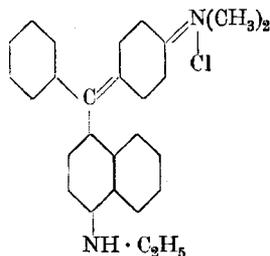
Flotte 100 cm³. Poids de la fibre 2 gr. Temp. 65° C. Durée 2 heures.

Ci	Cf	xI	$\frac{x}{a}$	K
37,35	28,30	9,05	4,53	0,160
28,02	21,72	6,30	3,15	145
22,31	16,98	5,33	2,67	158
18,68	14,48	4,20	2,10	145
9,34	6,92	2,42	1,21	175

Coefficient de partage:

Ci	Cf	xII	K
37,35	28,30	9,05	0,242
28,02	21,72	7,30	0,261
18,68	14,83	3,85	205
9,34	7,07	2,27	244

Bleu victoria nouveau B. Schulz-Jul. 558.



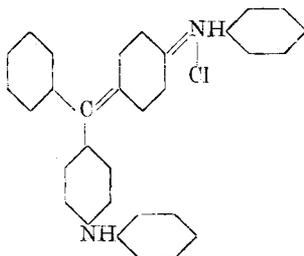
Flotte 100 cm³. Poids de la fibre 2 gr. Temp. 65° C. Durée 2 heures.

Ci	Cf	xI	$\frac{x}{a}$	K
50,0	23,81	26,19	13,09	0,550
37,5	17,73	19,77	9,88	557
30,0	13,74	16,26	8,13	592
25,0	11,38	13,62	6,81	508
12,5	5,62	6,88	3,44	613

Coefficient de partage.

Ci	Cf	xII	K
50,0	14,87	35,13	0,698
37,5	12,02	25,48	677
25,0	10,50	14,50	579
12,5	5,43	7,07	567

Bleu de Nuit. Schulz-Jul. 521.



Flotte 100 cm³. Poids de la fibre 2 gr. Temp. 65° C. Durée de teinture 2 heures.

Ci	Cf	xI	$\frac{x}{a}$	K
50,0	32,05	17,95	8,98	0,276
37,5	23,81	13,69	6,35	267
30,0	19,38	10,62	5,31	274
12,5	7,48	5,02	2,51	335

Coefficient de partage.

Ci	Cf	xII	K
50,0	17,86	32,14	1,80
37,5	12,75	24,75	1,95
25,0	8,39	16,61	1,98
12,5	4,34	8,16	1,88

Vert malachite. Schulz-Jul. 495.

Flotte 100 cm³. Poids de la fibre 2 gr. Temp. 65° C. Durée 2 heures.

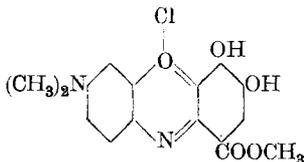
Ci	Cf	xI	$\frac{x}{a}$	K
48,32	36,77	11,55	5,78	0,157
36,24	26,55	9,69	4,85	183
28,99	21,96	7,03	3,52	160
24,16	17,38	6,78	3,39	195
12,08	8,05	3,44	1,72	179

Coefficient de partage.

Ci	Cf	xII	K
48,32	27,46	20,86	0,761
36,34	19,33	16,91	874
24,16	14,08	10,08	717
12,08	7,41	4,67	631

Dérivés de la gallocyanine.

Prune pur. Schulz-Jul. 636.



Pour le dosage il faut ajouter de l'acide chlorhydrique et déterminer la concentration de la solution rouge. Sans cela il y a des erreurs trop grandes.

Flotte 100 cm³. Poids de la fibre 2 gr. Temp. 65° C. Durée 2 heures.

Ci	Cf	xI	$\frac{x}{a}$	K
100,0	69,6	30,4	15,2	0,219
75,0	47,2	27,8	13,9	277
60,0	41,0	19,0	9,5	232
50,0	33,8	16,2	8,1	240
25,9	16,2	8,2	4,1	253

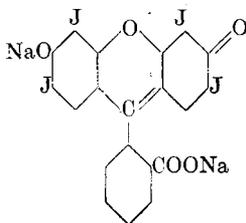
Coefficient de partage.

Ci	Cf	x II	K
75,0	20,3	54,7	2,70
50,0	15,1	34,9	2,31
25,0	7,03	18,0	2,57
12,5	3,4	9,1	2,67

Les phtaléines.

Le cas des phtaléines halogénées est intéressant, car il nous donne encore une preuve de la précipitation du colorant à la surface de la fibre. En effet quand on dose le bain après la teinture, on remarque que la concentration de celui-ci est sensiblement diminuée et pourtant la nuance obtenue est extrêmement faible.

Erythrosine A. Col. Index. 773.



Flotte 100 cm³. Poids de la fibre 2 gr. Temp. 65° C. Durée de la teinture 2 heures.

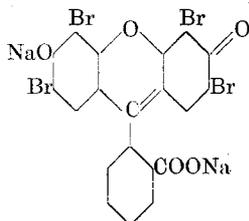
Ci	Cf	x	$\frac{x}{a}$	K	sol. acétone
105,3	91,5	13,8	6,9	0,00755	0,3
79,0	68,0	11,0	5,5	807	0,3
63,2	56,2	7,0	3,5	623	0,1!
52,7	47,5	5,2	2,6	545	—
26,3	24,9	1,4	0,7	283	—

Le même phénomène peut être aussi constaté avec l'éosine S, éosine 1, phloxine BA, Rose bengale double etc.

Nous allons maintenant prendre quelques cas spéciaux qui ne peuvent guère être expliqués par la théorie de *Clavel*, mais que la théorie de *Witt* résout facilement. Nous avons remarqué que souvent l'acide libre teint bien mieux que le sel du même complexe. Il est bien connu que les acides organiques sont solubles dans les solvants organiques et cela à bien plus haut degré que leurs sels sodiques par exemple. Avec la diminution de la solubilité dans l'eau nous pouvons constater dans certains cas une augmentation de l'affinité pour la fibre.

Comme exemple probant nous allons prendre la classe des phtaléines, citée en dernier lieu. Cette série de colorants nous fournit des exemples à la fois intéressants pour la pratique et pour la théorie. Nous prendrons la série: l'Eosine I jaunâtre (sel de sodium), son acide libre et son éther-sel éthylique, soit la Primerose à l'alcool. Les deux derniers complexes ne sont plus que difficilement solubles dans l'eau, il sera donc inutile de vouloir déterminer leur coefficient de partage avec l'acétate d'éthyle. Nous baserons nos observations seulement sur les résultats de la montée du colorant et la force de la nuance obtenue.

Eosine I jaunâtre, sel de sodium. Col. Index. 768.



Pour les trois colorants: flotte 100 cm³, poids de la fibre 2 gr. Température du bain 65° C. Durée 2 heures.

Ci	Cf	x	$\frac{x}{a}$	K
106,7	98,0	8,7	4,4	0,00450
80,1	73,3	6,7	3,4	465
64,1	58,6	5,5	2,8	477
26,7	24,6	2,1	1,2	488
				R = 0,00470

Eosine I jaunâtre, acide libre.

Ci	Cf	x	$\frac{x}{a}$	K
50,	17,61	32,39	16,19	0,919
37,5	9,92	27,58	13,79	1,380
25,0	6,94	18,06	9,03	1,300
12,5	3,68	8,82	4,41	1,190
				R = 1,20

Primerose à l'alcool, éther éthylique de l'éosine I jaunâtre. Col. Index 770.

Ci	Cf	x	$\frac{x}{a}$	K
100,0	16,0	84,0	42,0	2,62
75,0	12,6	62,4	31,2	2,47
60,0	11,4	48,6	24,3	2,13
25,0	4,0	21,0	10,5	2,52
				R = 2,44

Le même phénomène se présente dans le cas de la rose bengale double, soit une tétra-iodo-tétra-chloro-phthaléine au poids moléculaire double de l'éosine I. Sans rentrer en considérations stéréochimiques, nous pouvons constater que ces complexes au poids moléculaire très élevé possèdent une très grande molécule et pourtant permettent d'obtenir une bonne teinture de la soie à l'acétate.

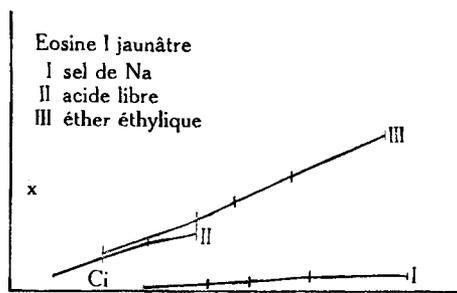


Fig. 3.

Considérons maintenant le cas des acides libres de l'orangé toluylène et du brun trisulfone G. Les teintures obtenues sont plus fortes qu'avec les sels des dits complexes, mais ne peuvent avoir qu'un intérêt théorique, car nous avons spécialement choisi des colorants qui n'ont aucune affinité pour la soie à l'acétate de cellulose.

Orangé toluylène, acide libre.

Flotte 100 cm³. Poids de la fibre 2 gr. Temp. 65° C. Durée 2 heures.

Ci	Cf	x	$\frac{x}{a}$	K
38,8	23,4	15,4	7,7	0,335
29,1	18,8	10,3	5,2	276
19,4	11,1	8,1	4,1	369
9,7	6,5	3,2	1,6	246

Brun trisulfone B, acide libre.

Flotte 100 cm³. Poids de la fibre 2 gr. Temp. 65° C. Durée de la teinture 2 heures.

Ci	Cf	x	$\frac{x}{a}$	K
54,6	36,2	18,4	9,2	0,254
40,0	26,3	13,7	6,9	262
27,3	17,4	9,9	4,9	282
13,7	9,4	4,3	2,2	234

Les colorants acides nous donnent aussi des exemples de ce genre.

Ponceau acide, acide libre.

Flotte 100 cm³. Poids de la fibre 2 gr. Temp. 65° C. Durée 2 heures.

Ci	Cf	x	$\frac{x}{a}$	K
50,0	34,6	15,4	7,7	0,223
37,5	23,8	13,7	6,9	289
25,0	16,2	8,8	4,4	271
12,5	8,4	4,1	2,2	262

En se basant sur ces expériences on peut proposer une nouvelle méthode de teinture. On teint à l'acide libre d'un colorant direct ou acide et passe l'échevette par un bain de bicarbonate de soude. La couleur est de cette manière développée sur la fibre. La solidité de la teinture au lavage laisse, il est vrai, beaucoup à désirer, mais on obtient des nuances bien plus foncées.

E. CONSIDÉRATIONS THÉORIQUES SUR LA TEINTURE AVEC DES COLORANTS SOLUBLES DANS L'EAU.

La teinture de la soie acétylée, avec des colorants solubles dans l'eau, est un phénomène très complexe. A côté de la solubilisation du colorant par la fibre, il y a encore le phénomène de la précipitation superficielle. Nous avons ainsi remarqué, que la concentration finale du bain ne correspond pas à la force de la nuance obtenue. On peut interpréter ce fait de plusieurs manières. *Clavel* parle de la filtration du colorant à la surface pour cause de sa haute dispersion. Dans le cas des colorants directs, nous nous trouvons en présence de colloïdes, qui ne dialysent pas, de sorte qu'une fois dans la fibre ils n'en sortiraient plus. Ceci est prouvé par l'obtention de nuances plus foncées par teinture sèche, c'est-à-dire par saturation de la fibre dans un système fibre-colorant. Dans le système eau-fibre-colorant, l'équilibre sera déplacé vers l'eau, où le colorant est bien mieux soluble. L'interprétation par la sursaturation de la fibre par le colorant dans le bain aqueux, ne correspond pas non plus aux coefficients de partage eau-solvant organique. Nous croyons donc que l'explication la plus plausible serait celle, d'une précipitation superficielle en fonction de la tension de surface.

En effet, la surface de la fibre est très considérable. Ainsi 1 gr de fibre comprend 297 fils de 16 fibrilles, de 730 mm de longueur et de 0,087 mm environ de section. D'où la surface d'un gramme de fibre serait de 24,28 dm². Pour tous nos essais nous avons employé de l'acétate de cellulose marque „Celanèse“, de 120 deniers, fabriquée par la *British Cellulose and Manufacturing Co. Ltd.*

Nous croyons que la concentration en colorant, aux abords immédiats de la fibre est plus forte que dans le reste du bain. Les particules proches de la fibre doivent adhérer avec une certaine force à celle-ci, car elles ne se détachent pas complètement quand on sort l'échevette du bain. On peut donner l'explication assez plausible du phénomène par la théorie de *Langmuir*¹⁾. Dans notre cas, le colorant serait fixé à la fibre au moyen de ses groupes organiques, amines et hydroxyles. Il y aura solubilisation partielle de la molécule, mais cela seulement à la surface de la fibre, donc une combinaison pas assez stable au lavage.

Le rôle que joue le groupe sulfonique dans la teinture de la soie acétylée est très important. *Clavel* explique le phénomène par l'acidité

¹⁾ *Langmuir*. Am. Soc. **37**, 417 (1915); **38**, 1145, 2221 (1916); **39**, 1848 (1917).

du colorant sulfoné et l'acidité de la fibre même. Deux acides ne peuvent se combiner, donc pas de teinture. Nous croyons que l'affinité chimique n'est pas un facteur important, nous donnerons au phénomène l'explication suivante. Le groupe sulfonique augmente la solubilité du colorant dans l'eau et c'est de cette manière qu'il diminue le pouvoir de solubilisation dans le solvant organique et par suite dans notre fibre. Mais quand l'acide libre est peu soluble, on arrive à obtenir une teinture de beaucoup plus forte qu'avec le colorant salifié.

Le cas du groupe carboxylique montre aussi que la teinture n'est pas une fonction d'affinité chimique. L'exemple des phthaléines halogénées le montre clairement. Il est aussi très intéressant chez les colorants à mordant et comme nous le verrons plus tard parmi les dérivés d'antraquinone. Quoiqu'étant un groupement acide, il doit être considéré comme augmentant l'affinité pour la fibre, fait absolument contraire à la théorie de *Clavel*.

Les mesures quantitatives montrent qu'il y a une grande analogie entre le coefficient de partage et la montée du colorant. Il est vrai que souvent on ne peut guère parler d'une constante de partage, cela provient probablement du fait que la dispersion du colorant n'est pas la même dans les deux solvants. La loi de *Henry* ne donnant pas de résultat satisfaisant, il faut dans certains cas prendre en considération les lois de *Nernst*¹⁾ et de *Guldberg* et *Waage*. Nous avons choisi l'acétate d'éthyle à cause de son analogie avec la fibre, qui est aussi un acétate d'alcool supérieur. Le coefficient de partage du colorant dans un système eau-acétate d'éthyle permet de juger immédiatement de l'affinité que le colorant aura pour la fibre. Ce coefficient est toujours supérieur à celui obtenu pour la fibre.

La grandeur de la particule ne joue pas le rôle important que *Clavel* lui donne, car il n'y a pas de phénomène d'absorption. La systématique des solutions de colorants établie par *Freundlich*²⁾ montre que la teinture peut être obtenue avec les trois groupes. L'auramine donne une vraie solution, la fuchsine une solution semi-colloïdale, et le bleu de Nuit une solution colloïdale. Pourtant on constate que les trois teignent la fibre. Il faut se rappeler aussi que la fibre n'est pas perméable à l'eau, elle le serait donc encore moins à un colloïde. La teinture sèche ne pourrait être possible si la particule devait être petite pour pouvoir teindre la fibre.

Pour qu'il y ait teinture le colorant doit adhérer à la fibre et être dissout par celle-ci, pour pouvoir ensuite diffuser à l'intérieur. Une teinture inégale obtenue avec une suspension peut être égalisée si on met la fibre dans un thermostat et l'y laisse séjourner un certain temps. Dans l'impression ce phénomène de diffusion joue un rôle très im-

¹⁾ *Nernst*, Z. physikal. Ch. **8**, 110 (1891). *Hendrixon*, Z. anorg. Ch. **13**, 73 (1897).

²⁾ *Freundlich-Neumann*, Koll. Z. **3**, 80 (1908).

portant, car si le vaporisage se fait trop longtemps, il y a coulage du colorant.

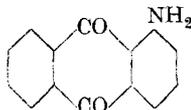
F. TEINTURE AVEC LES COLORANTS INSOLUBLES DANS L'EAU.

Les essais se sont portés surtout sur les dérivés d'antraquinone, qui ont acquis ces derniers temps une grande importance industrielle. *Knoevenagel* a déjà mentionné qu'il est possible de teindre avec une suspension de colorant dans l'eau. Par quel moyen le phénomène se produit est une question à résoudre. *Clavel* explique le fait de la manière suivante. Quoique le colorant soit pratiquement insoluble dans l'eau, il y en a quand même une certaine partie qui se trouve à l'état de dispersion moléculaire. C'est cette partie qui sera absorbée par la fibre et ainsi de suite. La théorie est très plausible mais ne s'accorde pas avec la vitesse de teinture, qui devrait être dans ce cas très lente. L'expérience suivante démontre, que cette infime partie de colorant en solution ne joue pas de rôle important dans la teinture. Nous avons placé de la 1-méthyl-2-amino-antraquinone dans un cône en papier filtre (*Schleicher & Schüll* 569) et introduit le tout dans un récipient contenant de l'eau ainsi que la fibre placée au fond. Après 48 heures à température ordinaire on ne constate aucune teinture. Si la solution moléculaire jouait le rôle prépondérant, notre fibre devrait être teinte; quand la fibre arrive en contact avec le papier filtre, il y a lentement teinture par diffusion, mais si l'on met la suspension du colorant dans l'eau, une teinte foncée est obtenue au bout d'une heure. Donc pour la teinture de la soie acétylée, il faut que les cristaux du colorant adhèrent à la fibre. Plus la suspension sera fine, plus rapide sera la solubilisation de celle-ci.

L'affinité du colorant dans ce cas est très difficile à prédire. Le coefficient de partage ne pouvant être utilisé, la solubilité seule du corps ne donne pas de preuve certaine.

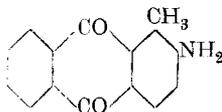
La série des corps suivants nous a donné des résultats intéressants au point de vue de l'affinité du colorant pour la fibre.

α -amino-anthraquinone



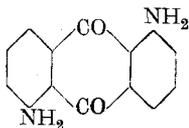
teint	rouge-
bien	orange

1-méthyl-2-amino-anthraquinone



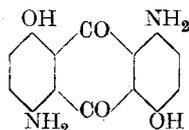
teint	
bien	orange

1,5-diamino-anthraquinone



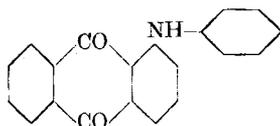
teint
bien violet-
rouge

diamino-anthrarufine



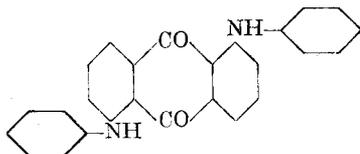
teint
bien bleu
violacé

α -anilido-anthraquinone



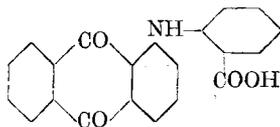
teint
mal rose

1,5-dianilido-anthraquinone



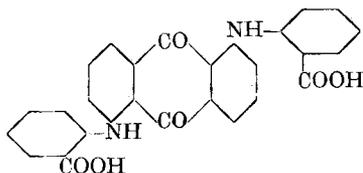
teint
très mal violacé

1-anthranil-anthraquinone



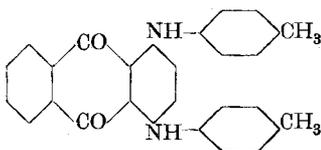
teint
assez bien rouge
clair

1,5-dianthranil-anthraquinone



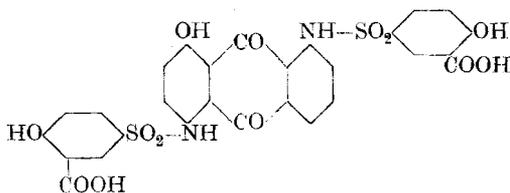
teint bien rouge
foncé

1,4-ditoluidyl-anthraquinone



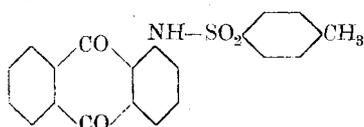
teint
mal gris
vert

1,5-di-p-sulfosalicyl-diamino-anthrarufine



teint
bien bleu

p-sulfotolyl- α -amino-anthraquinone



teint
assez rouge
bien

Pour teindre ces corps nous avons procédé de la manière suivante. Un gramme de colorant fut dissout dans la quantité nécessaire d'alcool, la solution obtenue était versée dans un litre d'eau bouillante. On maintenait le tout au bouillon pour évaporer entièrement l'alcool et mettait à un litre. La teinture était effectuée dans un bain neutre, 2 heures à 65° C sans aucune adjonction.

Les corps mentionnés sont peu ou pas du tout solubles dans l'eau. Le degré de solubilité dans les solvants organiques ne permet pas de juger avec certitude de l'affinité du colorant, il donne tout au plus un résultat très approché. Si par rapport à son poids moléculaire le corps se solubilise facilement dans l'acétate d'éthyle, il y a tout lieu de croire qu'on obtiendra une bonne nuance. Ceci est expressément dit seulement pour les colorants insolubles dans l'eau.

Ainsi à 11,5° C 1 gr. d'acétate d'éthyle solubilise :

3,3	α -amino-anthraquinone
1,0	1-anthranil-anthraquinone
2,5	1,5-dianilido-anthraquinone
19,2	1,5-dianthranil-anthraquinone.

et pourtant l'1-anthranil-anthraquinone teint mieux que l'1,5-dianilido-anthraquinone. En ajoutant au dernier deux groupes carboxyles, on obtient l'1,5-dianthranil-anthraquinone, un corps qui teint très bien, quoique possédant des propriétés acides, fait qui ne s'accorde pas avec la théorie de Clavel. Dans la série α -amino-anthraquinone, α -anilido-anthraquinone et α -anthranil-anthraquinone, nous remarquons aussi que l'adjonction d'un groupe acide (carboxylique) augmente l'affinité du corps pour la fibre.

Considérons maintenant les poids moléculaires des corps cités et leur solubilité dans l'acétate d'éthyle.

1,5-dianilido-anthraquinone	3,3 mg	PM. 390
1,5-dianthranil-anthraquinone	19,2	PM. 478

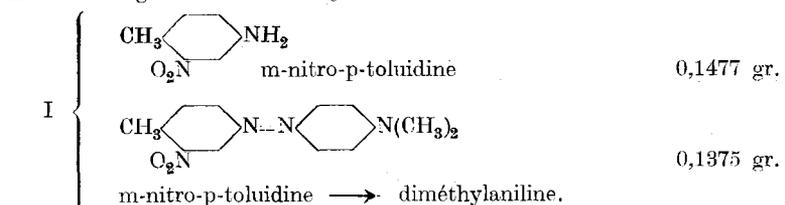
on remarque que l'affinité est en fonction rapprochée de la solubilité. Nous avons déjà mentionné que ce n'est pas une règle générale, qu'il faut plutôt considérer l'individualité même du corps.

G. TEINTURE PAR DÉVELOPPEMENT.

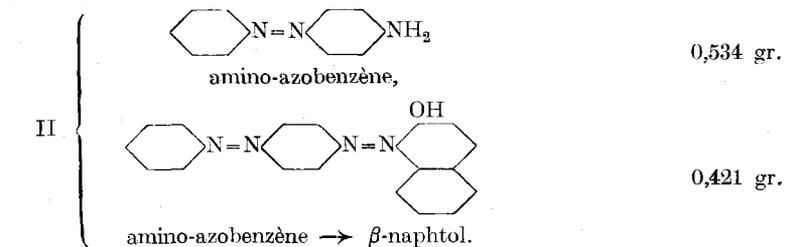
La teinture par développement repose sur le principe suivant. On teint la soie à l'acétate avec une base, diazote celle-ci sur la fibre et copule avec le corps choisi. Cette méthode de travail a pris une grande importance, vu que c'est le seul moyen d'obtenir un noir solide sur la soie acétylée par exemple. La plupart des colorants produits de cette manière sont insolubles dans l'eau et tombent sous les règles qui régissent les colorants insolubles. *Clavel* montre l'importance de la grandeur de la molécule. En effet la teinture par développement et la teinture à partir de la suspension du colorant fini, ne donnent pas des nuances de force égale, cela en fonction de la grandeur moléculaire.

Comme nous l'avons déjà mentionné plus haut, l'augmentation de la molécule, entraîne une diminution de la solubilité. Le phénomène peut aussi être expliqué de cette manière. Les études de solubilité suivantes nous donneront des exemples utiles.

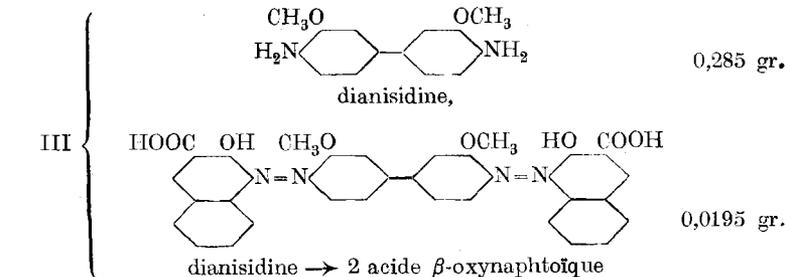
A 20° C. 1 gr. d'acétate d'éthyle solubilise :



à 20° C.

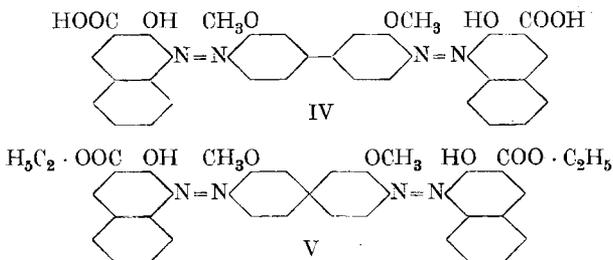


a 73° C.



L'exemple I nous montre que la teinture avec le colorant en suspension, doit nous donner à peu près la même nuance que par développement. Dans l'exemple II, la solubilité est disproportionnée par rapport aux poids moléculaires, on obtiendra donc une teinture plus forte par développement. L'exemple III est aussi très décisif. On voit que la teinture avec la suspension du colorant fini ne pourra donner qu'une nuance très claire. Les résultats pratiques s'accordent très bien avec ce qui a été dit.

On peut interpréter ces faits, en les considérant comme fonction soit de la grandeur de la molécule, soit de la solubilité. Nous croyons que la deuxième explication serait plus juste pour la raison suivante. La teinture obtenue avec le complexe V est plus foncée que celle reçue avec IV. Le premier est aussi mieux soluble dans l'acétate d'éthyle que le deuxième.



Etant donné que la fibre dissout le colorant au plus jusqu'à une quantité tout à fait définie, on ne peut parler de la solubilisation entière du colorant produit par développement, dans le cas des complexes à grande molécule. Ainsi le noir obtenu à partir de la dianisidine plus 2 mol. d'acide β -oxynaphtoïque contient indubitablement un excès de colorant dans la fibre. On peut se faire une idée de l'état dans lequel il s'y trouve en considérant un cas analogue. Prenons une solution de benzidine dans de l'éther, diazotons et copulons celle-ci avec 2 mol. d'acide β -oxynaphtoïque. On remarque que le colorant ainsi obtenu se précipite au fond du vase, vu sa moindre solubilité. Le même phénomène doit se passer dans la soie acétylée. La fibre ne pouvant pas dissoudre tout le colorant, celui-ci cristallise à l'intérieur, ne pouvant sortir du milieu compact où il se trouve. Cette réaction doit aller lentement et en effet *Clavel* recommande de laisser la fibre diazotée pendant une nuit dans le bain de copulation.

Conclusions.

De ce qui précède nous pouvons tirer les conclusions suivantes. La théorie chimique de la teinture de la soie acétylée, telle qu'elle a été développée par *Clavel*, ne s'accorde pas avec le résultat de nos recherches. Il y a tout lieu de croire que nous nous trouvons en présence d'un phénomène de solubilisation du colorant par la fibre. Cette idée

émise par Witt, Knoevenagel, Green et Baddiley¹⁾ trouve son appui dans notre travail. Le processus de teinture est cependant un phénomène très complexe où des facteurs accessoires viennent prendre place et compliquer les observations. La précipitation superficielle démontre qu'il est très difficile de faire une séparation nette entre les colloïdes suspensoïdes et les suspensions cristallines macroscopiques. Les deux classes se comportent vis-à-vis de la fibre d'une manière semblable, et donnent des erreurs dans les mesures de montée du colorant. L'affinité du colorant est régie par les groupes capables de se solubiliser dans un solvant organique. Ils peuvent être basiques ou acides. Plus un colorant sera soluble dans l'eau, moins il teindra la fibre. Plus petit sera le coefficient de partage dans le système eau-solvant organique, plus petite sera son affinité.

Que la grandeur de la particule ne joue pas de rôle important, est démontré par la teinture sèche. Elle a tout au plus de l'influence sur la vitesse de solubilisation du colorant par la fibre.

Dans le cas de la teinture par développement, on constate que la fibre est sursaturée par le colorant qui se précipite à l'intérieur de la fibre, et comme il est insoluble dans l'eau résiste au savonnage et lavage subséquent.

Qu'il me soit permis de remercier sincèrement M. le professeur A. L. Bernoulli, pour tous les conseils et l'aide qu'il m'a apportée au cours de mon travail.

Qu'il me soit aussi permis de remercier la *Fabrique de produits chimiques Sandoz*, pour l'amabilité qu'elle a eue, de mettre à notre disposition les colorants et les produits intermédiaires nécessaires à nos recherches.

Bâle, octobre 1925, Institut de chimie physique de l'Université.

Die Wirkung einiger Reinigungsmethoden auf Xylol als Lösungsmittel für katalytische Reduktionen

von Fritz Zetzsche und Olga Arnd.

(4. I. 26.)

Für die Durchführung der Aldehydsynthese aus Säurechloriden ist, wie aus den zahlreichen Arbeiten von *Rosenmund* und seinen Mitarbeitern hervorgeht, ein gewisser Reinheitsgrad der als Lösungsmittel benötigten Kohlenwasserstoffe: Toluol, Xylol, Cumol usw. unerlässlich. Wir schlugen deshalb letzthin vor, diese Lösungsmittel durch ihren Aldehydtiter näher zu kennzeichnen. Obwohl wir uns bewusst

¹⁾ Après que notre travail a été terminé, dans les *Meliand's Textilberichte*, octobre 1925, est paru un travail du Prof. Kurt H. Meyer, sur la teinture de la soie à l'acétate de cellulose. L'auteur arrive aux mêmes résultats que nous, et démontre que la teinture n'est qu'une solubilisation du colorant par la fibre.

sind, dass bei der grossen Mannigfaltigkeit der ablaufenden Reaktionen ein Lösungsmittel nicht allein durch diesen Aldehydtiter bestimmt ist, so glauben wir doch, da von den zahlreichen Reaktionsfolgen die Aldehydbildung vorläufig das grösste Interesse hat, den Aldehydtiter als den wichtigsten ansprechen zu können. Aus präparativen Gründen suchten wir Reinigungsmethoden für diese Kohlenwasserstoffe, die es gestatten sollten, in möglichst kurzer Zeit und bequem ein jedes dieser in ein Lösungsmittel vom festen Titer zu verwandeln. Betrachtet man unter diesem Gesichtspunkte die Lösungsmittel, so kann man sie in drei Gruppen einteilen. 1. Die dem Lösungsmittel beigemengten Substanzen inaktivieren den Katalysator derart, dass eine nur unvollkommene Reduktion des Säurechlorids stattfindet. 2. Die Art und Menge der Verunreinigungen ist derart, dass eine für präparative Zwecke genügende Aldehydausbeute erreicht wird. 3. Die Reduktion geht unter dem Einflusse zu grosser Reinheit oder begleitender Substanzen über die Aldehydstufe hinaus, so dass wenig oder kein Aldehyd gebildet wird. Während Lösungsmittel der Gruppe 2 verhältnismässig selten sind, werden die beiden anderen häufiger angetroffen; zur ersten gehören nach unsern Erfahrungen alle sogenannten technischen Toluole, Xylole usw., zur dritten meistens die reinen Kohlenwasserstoffe der Präparatenfabriken. Letztere Lösungsmittel kann man durch Abstimmen mit Regulatoren für die Aldehydsynthese nutzbar machen, wobei wir hier von dem besonderen Fall absehen wollen, dass infolge des innermolekularen Baues die Reduktion nicht über die Aldehydstufe hinausgeht¹⁾. Als brauchbarstes Testobjekt hat sich Benzoylchlorid erwiesen. Wir haben nun versucht, für Lösungsmittel der Gruppe 1 eine brauchbare Reinigungsmethode auszuarbeiten, deren Ziel sein sollte, ein Lösungsmittel vom Titer -0 in eins vom Titer $+0$ zu verwandeln und zwar möglichst so, dass wir das gereinigte als „katalytisch leer“ ansprechen können. Es ist bereits eine Reinigungsmethode mit Hilfe von konz. Schwefelsäure angegeben worden, die unseres Erachtens zu dem angestrebten Ziele führt, die aber nur bei 20- bis 25-maliger Wiederholung unter grossen Verlusten, besonders beim Xylol und Cumol, verwendbar ist. Die nächstliegende Methode: Reinigung durch Destillation, führt nie zum Ziel, meistens verwandelt sie nicht einmal ein Lösungsmittel der Gruppe 1 in eins der Gruppe 2. Es lag nun nach unsern Erfahrungen mit Phosphoroxychlorid nahe, dass dieses eine solche Reinigung bewirken könne, da wir zeigen konnten, dass dieses die Aldehydregulatoren völlig ausschaltet und den Reaktionsverlauf so gestaltet, dass die Resultate der Reduktion denen im katalytisch leeren System angenähert werden.

Folgende Zusammenstellung zeigt die Ergebnisse einer Reihe von Operationen, die mit einem $+64$ Xylol vorgenommen wurden:

¹⁾ C. A. Rojahn und Mitarbeiter haben eine ganze Anzahl solcher Aldehyde beschrieben, vgl. A. **434**, 252 (1923); **437**, 297 (1924); **445**, 296 (1925).

Zusammenstellung I.

Angewandt je: 10 gr Benzoylchlorid, 30 cm³ Xylol, 1 gr Katalysator. Temp. 148—155°.

Nr.	Versuchsdauer in Stunden	Benzaldehyd %	Benzoösäure ¹⁾ %	Ester %	Gesamtester %	Nicht flüchtige Bestandteile %	Flüchtige Kohlenwasserstoffe
Einstellg.	2	64,3	3,7	18,0	21,7	8,0	6,0
1	5½	23,5	4,6	25,5	30,1	1,5	44,9
2	5	11,4	9,3	39,5	48,8	7,7	32,1
3	4	28,5	4,6	32,5	37,1	9,2	25,2
4	6	2,1	13,9	37,2	51,1	26,0	20,8
5	6	14,3	13,9	48,8	62,7	3,0	20,0
6	6½	17,1	6,9	41,8	48,7	7,7	26,5
7	5	58,5	—	11,6	11,6	3,0	26,9
Einstellg.	5	58,5	—	11,6	11,6	3,0	26,9
8	5	20,7	16,2	37,2	53,4	20,0	5,9
9	5	25,0	11,6	44,1	55,7	13,8	5,5

- Zu 1) 1 l Xylol wurde mit 10 cm³ Phosphoroxychlorid 24 St. unter häufigem Umschütteln stehen gelassen, wobei die Lösung sich rötlich färbte. Dann wurde gründlich mit Wasser und reiner Natriumbicarbonatlösung gewaschen, über reinstem Natriumsulfat getrocknet und nun destilliert.
- 2) ½ l Xylol wurde mit 10 cm³ Phosphoroxychlorid 3 St. auf dem siedenden Wasserbade unter häufigem Umschütteln erwärmt und nach dem Erkalten wie unter 1 weiter behandelt.
- 3) Ansatz wie bei 2. Das Xylol wurde nach der Behandlung auf dem Wasserbade direkt destilliert, die ersten oxychloridhaltigen Anteile verworfen, über Natriumsulfat getrocknet und nochmals unter Verwerfung der ersten Anteile destilliert.
- 4) ½ l Xylol, 10 cm³ Phosphoroxychlorid wurden am Schlickkühler 1½ St. im Sieden erhalten und die braune Flüssigkeit destilliert.
- 5) Da sich Nr. 4 oxychlorid- und salzsäurehaltig erwies, wurde nochmals unter Verwerfung der ersten Anteile destilliert.
- 6) Das nach 5 erhaltene Xylol wurde mit Wasser und Bicarbonatlösung gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und destilliert.
- 7) Einstellung eines anderen Xylolmusters.
- 8) 200 cm³ Xylol Nr. 7 wurden mit 5 cm³ Phosphoroxychlorid und 2 gr Phosphorpentachlorid am Schlickkühler 1½ St. gekocht und die braune Lösung nach Nr. 1 aufgearbeitet.
- 9) 200 cm³ Xylol Nr. 7 wurden mit 5 gr Phosphorpentachlorid 5 St. am Schlickkühler gekocht und nach Nr. 8 aufgearbeitet.

Als Gesamtergebnis dieser Versuche zeigt sich, dass weder Phosphoroxychlorid noch Phosphorpentachlorid ein katalytisch leeres Lösungsmittel herzustellen erlauben, dass aber in allen Fällen die Aldehydbildung stark gedrückt wird zugunsten der Ester- und Kohlenwasserstoffbildung. Diese Versuche sind des weiteren eine wichtige Ergänzung unserer Versuche über den Einfluss des Phosphoroxychlorids auf die katalytische Reduktion der Säurechloride²⁾. Sie zeigen den

¹⁾ Die Säurewerte sind auf gespaltenen Ester umgerechnet.

²⁾ Helv. 8, 591 (1925).

interessanten Fall, den Versuch 4 nochmals erhärtet, dass dieses Mittel nur ein scheinbar leeres Lösungsmittel erreichen lässt, nämlich nur dann, wenn es selber oder seine Umwandlungsprodukte (wir denken z. B. an Phosphinsäurederivate) im Reaktionsraum anwesend sind. Es hebt dann die Wirkung der Begleitstoffe weitgehend auf und wirkt so entgiftend. Entfernt man es und seine Umwandlungsprodukte, so enthält das Lösungsmittel noch Aldehydregulatoren. Im übrigen zeigen die Versuche je nach der Behandlungsart voneinander etwas abweichende Werte.

Da uns das Phosphoroxychlorid nicht zum Ziele führte, wurden noch eine Reihe anderer Mittel auf ihren Reinigungseffekt untersucht.

Zusammenstellung II.

Angewandt je: 10 gr Benzoylchlorid, 30 cm³ Xylol, 1 gr Katalysator. Temp. 148—155°.

Nr.	Versuchs- dauer	Benz- aldehyd %	Benzoë- säure ¹⁾ %	Ester %	Gesamt- ester %	Nicht flüchtige Kohlen- wasserstoffe	Flüchtige Kohlen- wasser- stoffe %
Einstell.	6½	28,5	1,1	25,5	26,6	23,0	21,9
1	6	22,8	9,3	39,5	48,8	13,8	14,6
2	5½	28,5	6,9	32,5	39,4	9,2	22,9
3	5	28,5	6,9	37,2	44,1	9,2	18,2
4	7	23,5	6,9	53,5	40,4	3,0	13,1
5	5	25,0	6,9	34,8	41,7	10,7	22,6
6	4	28,5	4,6	46,5	51,1	4,6	15,8
7	4	1,3	8,1	20,1	28,2	36,0	34,0
8	3¾	1,0	9,1	20,0	29,1	37,0	33,0
9	3	2,0	—	18,0	18,0	37,0	43,0
10	2½	—	12	16,0	28	36	36
11	5	2,2	7,9	19,8	27,7	35	35
12	5	22,8	13,9	37,2	51,1	15,3	10,8

- Zu 1) 200 cm³ Xylol wurden mit 10 gr 2½-proz. Natriumamalgam 1½ St. am Rückflusskühler gekocht, von Amalgam abgegossen und destilliert.
 2) 200 cm³ Xylol wurden mit 2 gr Naturkupfer C 1½ St. am Rückflusskühler gekocht, filtriert und destilliert.
 3) 200 cm³ Xylol wurden mit 1 gr Pikrinsäure 2½ St. gekocht und destilliert.
 4) 200 cm³ Xylol wurden mit 10 cm³ syrupöser Phosphorsäure 4 St. gekocht und destilliert.
 5) 300 cm³ Xylol wurden mit 1 gr Tierkohle 2½ St. gekocht und destilliert.
 6) In 200 cm³ Xylol wurde 2 St. lang ein trockner Strom von Chlorwasserstoff geleitet, wobei sich das Lösungsmittel hellrot färbte. Mit Bicarbonatlösung und Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet, wurde es destilliert.
 7) 300 cm³ Xylol wurden mit 10 gr Aluminiumchlorid (*Merck*) 2½ St. gekocht. Die dunkle Flüssigkeit wurde destilliert, mit Bicarbonatlösung und Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und destilliert.
 8) 170 cm³ des Xylols Nr. 7 wurden nochmals wie unter 7 behandelt.

1) Die Säurewerte sind auf gespaltenen Ester umgerechnet.

- 9) 12 mal mit konz. reiner Schwefelsäure (je ca. 10 Vol. % der angew. Menge Xylol) kurz geschütteltes, mit Wasser gewaschenes und über Natrium getrocknetes Xylol.
- 10) 25 mal wie unter 9 behandeltes Xylol.
- 11) Mit Chinolin S vergiftetes Xylol, dessen Titer also = 0 war, einmal nach Nr. 7 behandelt.
- 12) Übervergiftetes Xylol Nr. 11 mit Phosphoroxchlorid nach Zusammenstellung I Nr. 6 behandelt.

Es ist hieraus ersichtlich, dass die Reinigungsmethoden Nr. 1—6, bezüglich des Aldehydtiters sozusagen keinen Effekt haben und auch mit Ausnahme der Phosphorsäure und des Chlorwasserstoffes nur geringfügige Veränderungen in den anderen Kolonnen aufweisen. Als einzig stark wirkendes Mittel hat sich das wasserfreie Aluminiumchlorid erwiesen. Es liefert ein Lösungsmittel, das weitgehend die Aldehydbildung herabsetzt, so dass es schon nach einmaliger Anwendung einem zwölfmal mit konz. Schwefelsäure behandelten Xylol überlegen ist, aber ein katalytisch leeres Lösungsmittel scheint es uns selbst bei Wiederholung der Behandlung nicht zu liefern, wobei wir nochmals betonen möchten, dass uns vorläufig keine absoluten Methoden hierfür zu Gebote stehen, und dass es nur eine Annahme von uns ist, wenn wir 25 mal mit Schwefelsäure behandeltes Xylol als leer ansehen. Immerhin nähern sich die Werte des Aluminiumchlorid- und Schwefelsäure-Xylols recht erheblich. Für die Darstellung reiner Lösungsmittel für die Aldehydsynthese dürfte jedenfalls sowohl das Aluminiumchlorid wie das Phosphoroxchlorid allen Anforderungen genügen.

Bern, Institut für organische Chemie.

Die Brauchbarkeit verschiedener Lösungsmittel für die katalytische Aldehydsynthese aus Säurechloriden

von Fritz Zetzsche, Florian Enderlin, Christian Flütsch und Ernst Menzi.

(4. I. 26.)

Für die Durchführung der Aldehydsynthese aus Säurechloriden sind bisher nur Benzolkohlenwasserstoffe verwandt worden. Aus folgenden Gründen schien uns eine Vermehrung der als Lösungsmittel verwendbaren Substanzen notwendig. Die Methode kann nämlich nur schlecht benützt werden, wenn das als Ausgangsmaterial benötigte Säurechlorid in den Benzolkohlenwasserstoffen schwer oder gar nicht löslich ist und womöglich noch einen hohen Schmelzpunkt besitzt. In diesem Falle verstopft sich sehr leicht das Zuleitungsrohr. Aus diesem Grunde ist uns z. B. die Reduktion des 2-Acetoxy-naphtalin-3-carbonsäurechlorids misslungen. Ferner begnügen der Anwendung der Methode

Schwierigkeiten, wenn ein Endprodukt der Reduktion schwer löslich ist, da sich in diesem Falle der Katalysator infolge seiner Oberflächenaktivität mit einer Schicht des ausfallenden Körpers überzieht und erheblich an Wirksamkeit einbüsst. Ein Beispiel hierfür gab uns das Phtalylchlorid, über dessen Reduktion später berichtet wird. Schliesslich wäre es auch von Vorteil, einige Lösungsmittel zu finden, in denen die Reaktion womöglich in kürzerer Zeit als in den bisher benützten Kohlenwasserstoffen zu Ende geführt werden könnte. Andererseits wissen wir durch die Untersuchungen von *Rosenmund* und seinen Mitarbeitern, dass die katalytische Reduktion der Säurechloride ein recht verwickelt verlaufender Vorgang ist, der von einer grossen Anzahl Faktoren beeinflusst wird. So ist es nicht selbstverständlich, dass andere Lösungsmittel sich ebenso verhalten, wie die bisher erprobten Benzolkohlenwasserstoffe. An neue Lösungsmittel muss man folgende Anforderungen stellen. Sie sollen eine möglichst grosse Löslichkeit für zahlreiche Säurechloride und die ihnen entsprechenden Aldehyde haben, dürfen weder mit diesem noch jenem reagieren, sollen eine möglichst grosse Reaktionsgeschwindigkeit gewährleisten, sich leicht beschaffen, reinigen und regulieren lassen. Besonders letzterer Punkt ist wichtig, da man kaum hoffen kann, ein Lösungsmittel mit dem für präparative Zwecke brauchbaren Titer + 70 zu erhalten und es nicht ausgemacht ist, dass die an Benzolkohlenwasserstoffen erprobten Regulatoren, z. B. Chinolin S, ohne weiteres in anderen Lösungsmitteln ein gleiches Verhalten zeigen. Wir haben deshalb am Beispiel des Benzoylchlorids eine grosse Anzahl Substanzen als Lösungsmittel ausprobiert, über deren Eignung kurz berichtet werden soll. Wir sind dabei so verfahren, dass wir erstmal von den käuflichen Lösungsmitteln meistens bei Siedetemperatur¹⁾ den Titer bestimmten, um nach den so erhaltenen Resultaten durch Destillation und Waschen das Lösungsmittel zu reinigen, und es dann durch Regulatorzugabe (Chinolin S) auf grösstmögliche Aldehydausbeute einzustellen. Wir haben folgende Substanzen geprüft: Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Pyridin, Chinolin, Acetylentetrachlorid, Tetralin, Dekalin, Chlor-, Brombenzol, Benzotrichlorid, Amyl-, Hexalinacetat, Benzoësäure-äthylester, Phtalsäure-diäthylester, Anisol, Phenetol, Essigsäure-anhydrid, Terpentinöl und Nitrobenzol. Von diesen schieden Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff sofort aus, da infolge ihres niedrigen Siedepunktes die Reaktion ebenso wie in Benzol ausserordentlich träge verläuft. Durch offenkundige Vergiftung des Katalysators erwiesen sich Pyridin und Chinolin als ungeeignet. In beiden Lösungsmitteln überzieht sich derselbe rasch mit einem gelben Belag und wird unwirksam.

Eine zweite Klasse von Substanzen bilden Benzotrichlorid, Nitrobenzol, Amyl-, Hexalinacetat, Phenetol und Essigsäure-anhydrid.

¹⁾ Nach *Helv.* **8**, 591 (1925).

Diese Verbindungen werden entweder selber reduziert: Benzotrichlorid und Nitrobenzol; oder treten mit dem Säurechlorid in Reaktion: Amyl- und Hexalinacetat, Phenetol und Acet-anhydrid, wobei wie im Falle des Nitrobenzols erst Reduktion und dann Wechselwirkung mit dem Säurechlorid vorliegen kann. Da einige dieser Umsetzungen bisher scheinbar unbeachtet geblieben sind, berichten wir im Versuchsteil darüber. In diese Klasse lässt sich noch das Acetylentetrachlorid einreihen, in dem die Reaktion stets über die Aldehydstufe hinausgeht. Vielleicht ist es für schwer reduzierbare Aldehyde geeignet.

Von den verbleibenden Substanzen können wir Chlor- und Brombenzol und Benzoë- und Phtalsäure-ester nicht empfehlen, da sie sich schwer reinigen und regulieren lassen. Jedenfalls haben wir trotz teilweiser guter Ergebnisse selten reproduzierbare Werte erhalten.

Als ganz vorzügliche Lösungsmittel erwiesen sich aber Tetralin, Dekalin, Anisol und Terpentinöl. Die beiden ersten zeigen die grösste Ähnlichkeit mit den Benzolkohlenwasserstoffen, nur fällt bei ihnen die lästige Reinigung weg, da sie ja infolge ihrer katalytischen Darstellungsweise bereits von Katalysatorgiften weitgehend befreit in den Handel kommen. So zeigten technisches Dekalin und Tetralin den Titer + 59 und + 61. Zweimal fraktionierte Substanzen zeigten bei nur 1½-stündiger Reaktionsdauer + 39. Beide liessen sich durch Chinolin S leicht und gleichmässig regulieren, wobei ziemlich grosse Mengen Regulator benötigt wurden. Ein Zusatz von 3 mgr gab uns beim Tetralin 82%, beim Dekalin 86% Benzaldehyd bei nur zweistündiger Reaktionsdauer. Die Temperatur wurde bei beiden Lösungsmitteln auf 180° gehalten. Anisol (*Merck*) hatte bei zweistündiger Reaktionsdauer und 140° den Titer + 71. Ein Zusatz von 0,5 mgr Regulator liess die Ausbeute um 18% sinken. Viermal im Vakuum fraktioniertes Anisol ergab 60% Aldehyd. Ein Zusatz von 1 mgr Regulator brachte die Ausbeute in 1½-stündiger Dauer auf 84%, 1,5 mgr liess in zweistündiger Dauer auf 75% sinken. Als weiteres brauchbares Lösungsmittel können wir Terpentinöl empfehlen. Käufliches reines Terpentinöl zeigte in nur einstündiger Reaktionsdauer und bei 140° den Titer + 64. Durch zweimalige Destillation war er + 53. 0,5 mgr Regulator brachte in 1¾ Stunden eine Aldehydausbeute von 92%. Ein anderes Terpentinöl vom Titer + 55 ergab auf denselben Zusatz 87% Ausbeute. Besonders beachtenswert ist an diesen Lösungsmitteln eine gegen die Benzolkohlenwasserstoffe fast verdoppelte Reaktionsgeschwindigkeit.

Bei der Verwendung der Lösungsmittel der zweiten Klasse konkurriert die normale Reduktion der Säurechloride entweder mit der gleichzeitig verlaufenden des Benzotrichlorids und Nitrobenzols oder mit der Einwirkung des Säurechlorids auf das Lösungsmittel. In beiden Fällen erhält man stets etwas Aldehyd, z. B. in Phenetol 35%, in Acet-anhydrid 8%. Im ersten Fall haben wir versucht, durch Partialvergiftung die unerwünschte Nebenreaktion auszuschalten, hatten

aber bisher nur geringen Erfolg. Als Einwirkungsprodukt von Benzoylchlorid auf Amyl- und Hexalinacetat erhielten wir Amyl- und Hexalinbenzoat, auf Phenetol Benzoësäure-phenylester, auf Acet-anhydrid Benzoësäure-anhydrid. Besonders letztere Umsetzung vollzieht sich so glatt, dass sie zur Darstellung von Säureanhydriden aus den Säurechloriden, wie wir uns an einigen weiteren Beispielen: p-Nitrobenzoësäure-anhydrid, Stearinsäure-anhydrid überzeugten, dienen kann. In Acetylentetrachlorid erhielten wir bei fünfständiger Versuchsdauer neben 15% Aldehyd 70% Benzoësäure-benzylester, konnten aber mit Chinolin S als Regulator nur unwesentliche Änderungen hervorrufen. Bei der Verwendung von Nitrobenzol konnten wir folgende Reaktionsprodukte feststellen: Aldehyd, Ester, Benzanilid und Benzoyl-diphenylamin, wir haben besonders auf das erste und letzte unsere Aufmerksamkeit gerichtet. Die Aufarbeitung der Versuche war folgende: Nach beendigter Reaktion wurde vom Katalysator abfiltriert, mit heissem Benzol gewaschen und das Filtrat der Vakuumdestillation unterworfen, wobei Benzaldehyd und Nitrobenzol übergehen. Der Aldehyd wurde durch Bisulfitlage vom Nitrobenzol getrennt und ins Phenylhydrazon verwandelt. Der Rückstand der Vakuumdestillation wurde mit Alkohol aufgenommen und durch vorsichtige Wasserzugabe das Benzoyl-diphenylamin ausgefällt. Aus den Mutterlaugen konnte wenig Benzanilid isoliert werden. Durch Regulatorzugabe konnte die Reduktion des Nitrobenzols zu Anilin zugunsten der Aldehydbildung nicht unterdrückt werden. Es war nur eine allmähliche, aber ziemlich gleichmässige Unterdrückung beider Reaktionen zu beobachten. Dass die Ausbeute an beiden Substanzen ungefähr vom Verhältnis der beiden zueinander abhängig ist, geht aus folgender Zusammenstellung hervor:

I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
10	1	10 : 1	3	74	12
10	2	5 : 1	12	40	14
2	1	2 : 1	33	21	18
2	2	1 : 1	33	13	23
1	2	0,5 : 1	33	9	31
0,2	2	0,1 : 1	33	3	50

Spalte I: angew. gr Nitrobenzol; II: gr Benzoylchlorid; III: Verhältnis von Nitrobenzol: Benzoylchlorid; IV: erhaltene % Benzaldehyd; V: erhaltene % Benzoyl-diphenylamin ber. auf angew. Benzoylchlorid; VI: erhaltene % Benzoyl-diphenylamin ber. auf angew. Nitrobenzol.

Beim 3.—6. Versuche waren als Verdünnungsmittel je 10 cm³ Cumol zugegeben worden. Angew. je 0,2 gr Katalysator. Temp. 160°; Dauer: 2 St.

Das erhaltene Benzoyl-diphenylamin stimmte in Smp. und Mischschmelzpunkt von 177° mit den Angaben von Claus¹⁾ überein.

0,1683 gr Subst. gaben 0,5164 gr CO₂ und 0,0864 gr H₂O
 0,1300 gr Subst. gaben 7,0 cm³ N₂ (716 mm, 16°, 50% KOH)

C₁₉H₁₅ON (273) Ber. C 83,48 H 5,53 N 5,13%
 Gef. „ 83,71 „ 5,74 „ 5,39%

¹⁾ B. 14, 2386 (1881).

Benzoësäure-amylester.

Molekulare Mengen Amylacetat und Benzoylchlorid wurden im Destillierkolben im Oelbade langsam auf 170° erhitzt. Von 90° an bildet sich Acetylchlorid. Nach vier Stunden war die Entwicklung fast zum Stillstand gekommen. Der Kolbeninhalt wurde nun der Destillation unterworfen, wobei die bis 250° übergehenden Anteile — Amylacetat und Benzoylchlorid — verworfen wurden, während das gebildete Amylbenzoat konstant bei 260° übergang.

0,1827 gr Subst. gaben 0,5085 gr CO₂ und 0,1336 gr H₂O

C₁₂H₁₆O₂ Ber. C 75,00 H 8,33%
Gef. „ 75,22 „ 8,18%

Benzoësäure-phenylester.

Molekulare Mengen Phenetol und Benzoylchlorid wurden im Destillierkolben allmählich auf 170° erhitzt. Nach einiger Zeit wurde die Temperatur auf 200—210° gesteigert, wobei die Entwicklung von Salzsäure, die schon bei 100° begonnen hatte, wieder stärker wurde. Nach 12 Stunden wurde der Kolbeninhalt destilliert. Die Fraktion von 170—220° bestand aus unverändertem Phenetol und Benzoylchlorid. Von 300—320° ging unter teilweiser Zersetzung des Kolbeninhalts ein schwach gelbliches Öl über, das beim Reiben zu einer farblosen krystallinen Masse erstarrte. Durch Umkrystallisieren aus Alkohol wurden Nadelchen vom Smp. 67—69° erhalten, deren Mischschmelzpunkt mit Benzoësäure-phenylester bei 67—68° lag. Die Ausbeute betrug ungefähr 28%. Aus der Salzsäureentwicklung geht hervor, dass sich noch andere Reaktionen (Kernkondensationen?) abspielen.

0,1820 gr Subst. gaben 0,5240 gr CO₂ und 0,0810 gr H₂O

C₁₃H₁₆O₂ Ber. C 78,78 H 5,05%
Gef. „ 78,55 „ 4,98%

Mit Anisol trat unter denselben Bedingungen keine Reaktion ein, dagegen reagiert der Resorcin-dimethyläther ziemlich lebhaft.

Benzoësäure-anhydrid.

30 cm³ Essigsäure-anhydrid und 10 cm³ Benzoylchlorid wurden mit aufgesetztem Steigrohre mehrere Stunden bis zum Aufhören der Acetylchloridentwicklung im gelinden Sieden erhalten. Der Kolbeninhalt wurde unter vermindertem Druck fraktioniert. Das bei 230° übergehende klare Öl startete alsbald zu einer blättrigen Masse vom Smp. 40°. Die Ausbeute von 8 gr ist nahezu quantitativ.

0,2025 gr Subst. gaben 0,5523 gr CO₂ und 0,0824 gr H₂O

C₁₄H₁₀O₃ Ber. C 74,34 H 4,42%
Gef. „ 74,39 „ 4,55%

Bern, Institut für organische Chemie.

Beitrag zur katalytischen Reduktion einiger Säurechloride

von Fritz Zetzsche, Christian Flütsh, Florian Enderlin und Alfred Loosli.

(4. I. 26.)

Vor einiger Zeit berichteten wir¹⁾, dass sich das sym. Phtalylchlorid nur in unbefriedigender Ausbeute zum Phtalaldehyd reduzieren lasse. Wir haben nun die Reduktion mit dem Ergebnis weiter untersucht, dass es tatsächlich nicht gelungen ist, über eine äusserst bescheidene Aldehydausbeute hinauszukommen. Als weitere Reduktionsprodukte konnten wir das schon früher erwähnte Phtalid und das Biphtalyl feststellen, während das Hauptprodukt der Reaktion eine wenig zur Untersuchung einladende halb feste, ölige Masse darstellte. Die Durchführung der Reaktion gestaltete sich folgendermassen:

Je 2 gr sym. Phtalylchlorid wurden in 10 cm³+ 39 Tetralin gelöst und mit 1 gr 2½-proz. Palladium-Kieselgur-katalysator unter steigender Regulatorzugabe (Chinolin S) bei 150° reduziert. Die mit Ausnahme hoher Regulatorzugabe lebhaft einsetzende Reaktion liess unter Verfärbung des Katalysators rasch nach und benötigte durchschnittlich 8—10 Stunden. Nun wurde vom Katalysator abfiltriert und dieser mit Äther gewaschen. Das Filtrat wurde mit Bisulfitlauge geschüttelt und einen Tag stehen gelassen. Die Bisulfitlösung wurde mit Natriumacetat, etwas Essigsäure und Phenylhydrazin versetzt und einen Tag bis zur beendeten Ausscheidung des Phenyl-1-oxy-phtalazins sich selbst überlassen. Der durch Eindampfen der ätherischen Lösung im Vakuum hinterbliebene Rückstand wurde mit Wasser ausgezogen, aus dem das Phtalid in weissen Nadeln auskrystallisierte. Dem Katalysator wurde durch Auskochen mit viel Eisessig das darauf niedergeschlagene Biphtalyl entzogen, das sich schon in der Hitze in feinen, gelben Nadelchen vom Smp. 332° ausscheidet.

Zusatz mgr Regulator	Aldehyd	Gef. % Biphtalyl	Phtalid
—	—	Spuren	13,1
2,5	5,4	„	14,6
5,0	5,5	8,3	15,4
10,0	5,7	7,0	16,8
15,0	Spuren	Spuren	18,4
20,0	„	„	3,0
25,0	„	„	1,0

¹⁾ B. 54, 2888 (1921).

Die obige Zusammenstellung zeigt den geringen spezifischen Einfluss des Regulators. Beim Zusatz von 15,20 und 25 mgr Regulator beobachteten wir, dass anfangs keine Reaktion auftrat. Nach einer Inkubationszeit von 20—35 Min. wurde plötzlich die Reduktion ausgelöst. Wir vermuten, dass der Regulator mit dem Phtalylechlorid in Reaktion tritt, so dass das System entgiftet wird und nun der Reduktion unterliegen kann. Bei 50 mgr Regulatorzugabe unterblieb auch nach einstündiger Dauer jede Einwirkung.

Wir haben weiter versucht, substituierte Malonsäure-dialdehyde zu gewinnen. Doch blieben alle Versuche ergebnislos. Zwar werden Benzyl-, Methyl-benzyl- und Diäthyl-malonchlorid schon unter 100° lebhaft reduziert, und nach dem Abfiltrieren vom Katalysator und Verjagen des Tetralins im Vakuum hinterblieb ein hellgelbes, grünlich fluoreszierendes, nach Kampfer riechendes Öl, aus dem aber kein Körper mit Aldehydeigenschaften isoliert werden konnte.

Gleichfalls nahezu ergebnislos verliefen Versuche zur Darstellung einiger Dialdehyde von Pyridincarbonsäuren. Die Ursache des Misserfolges erblicken wir hier darin, dass wir die Säurechloride der Lutidin- und Collidin-dicarbonsäure nur als Doppelverbindungen mit Phosphoroxychlorid erhalten konnten. Da wir letzthin¹⁾ zeigten, dass Phosphoroxychlorid die Aldehydregulatoren unwirksam macht, so erhielten wir für weitere Untersuchungen zu kleine Mengen der Dialdehyde. Durch Thionylchlorid erhielten wir nur harzige Produkte. Dass in den phosphoroxychloridhaltigen Verbindungen tatsächlich die Säurechloride vorliegen, haben wir durch Darstellung der Anilide bewiesen.

Lutidin-dicarbonsäure-anilid.

2 gr fein gepulverte und scharf getrocknete Lutidin-dicarbonsäure werden mit 10 cm³ Chloroform übergossen, 4,7 gr fein gepulvertes Phosphorpentachlorid hinzugegeben und $\frac{3}{4}$ St. am Rückflusskühler erhitzt. Durch Fällen mit Ligroin erhält man aus der rotbraunen Lösung ein schwach gelbes Produkt, das rasch abgesaugt, mit Ligroin gewaschen und auf Ton im Exsiccator getrocknet wird. Durch Auskochen dieses Produktes mit Chloroform und Fällen der Lösung mit Ligroin erhält man nach längerem Stehen in Eis kompakte, farblose Nadeln vom Zersetzungspunkt 200—230°. Die Analysen stimmten ungefähr auf eine Doppelverbindung aus einer Molekel Lutidin-dicarbonsäurechlorid und einer Molekel Phosphoroxychlorid, doch haben wir trotz grösster Mühe kein analysenreines Produkt erhalten können. 2 gr dieser Verbindung werden mit einer Lösung von 2 gr Anilin in 10 cm³ Alkohol bis zur vollständigen Lösung geschüttelt und tropfenweise mit Wasser versetzt, wobei sich das Anilid als weisser, voluminöser Niederschlag

¹⁾ Helv. 8, 591 (1925).

ausscheidet. Aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert, bildet das Anilid feine, farblose Nadelchen vom Zersetzungspunkte 278—281°. Es ist löslich in heissem Alkohol, Eisessig, Aceton und Acetessigester, aus dem es in besonders schönen, langen Nadeln vom genannten Smp. krystallisiert.

0,1242 gr Subst. gaben 0,3321 gr CO und 0,0628 gr H₂O
 0,1002 gr Subst. gaben 11,4 cm³ N₂ (712 mm, 22°, 50% KOH)
 C₂₁H₁₈O₂N₃ (345) Ber. C 73,04 H 5,51 N 12,17%
 Gef. „ 72,92 „ 5,66 „ 11,99%

Collidin-dicarbonssäure-anilid.

Das wie oben erhaltene Einwirkungsprodukt von Phosphorpentachlorid auf Collidin-dicarbonssäure stellt ebenfalls derbe, farblose Nadeln vom Smp. 125—132° dar. Aus diesem wurde das Anilid wie oben beschrieben erhalten. Der Smp. der aus Benzol umkrystallisierten feinen, farblosen, seideglänzenden Nadeln liegt bei 288—290°. Es löst sich in heissem Alkohol, Eisessig, Chloroform, Benzol, Ligroin, Aceton und Acetessigester.

0,1073 gr Subst. gaben 0,2886 gr CO₂ und 0,0540 gr H₂O
 0,1108 gr Subst. gaben 11,8 cm³ N₂ (719 mm, 21°, 50% KOH)
 C₂₂H₂₁O₂N₃ (359) Ber. C 73,54 H 5,85 N 11,70%
 Gef. „ 73,35 „ 5,63 „ 11,41%

Durch Reduktion des Säurechlorids in Xylol und in Benzoësäure-äthylester und Ausschütteln der vom Katalysator abfiltrierten Lösung mit Bisulfitleuge erhält man stets wenig Aldehyd, den wir durch Überführung in das Diphenylhydrazon in einer Ausbeute von 15% gewinnen konnten. Das Diphenylhydrazon ist ein leuchtend gelber Körper vom Zersetzungspunkt 146—149°, der sich in konz. Schwefelsäure mit prachtvoll violetter Farbe löst. Da Krystallisationsversuche fehlgeschlugen, haben wir bei den unbefriedigenden Ausbeuten die Untersuchungen vorläufig zurückgestellt.

2-Acetoxy-naphtalin-1-carbonsäure.

10 gr fein gepulverte β-Naphtol-α-carbonsäure werden mit 17 gr Essigsäure-anhydrid überschichtet, nach Zugabe von 3 Tropfen konz. Schwefelsäure durchgeschüttelt und ½ St. bei 80° nicht übersteigender Temperatur auf dem Wasserbade digeriert. Die rotbraune, klare Lösung wird in viel Wasser gegossen, wodurch sich ein nach 24 St. erstarrendes Öl abscheidet, das mehrmals aus siedendem Wasser umkrystallisiert wird. Die so erhaltenen feinen, farblosen, seideglänzenden Nadeln schmelzen bei 130,5—131,5° und sind in den üblichen Lösungsmitteln mit Ausnahme von Ligroin und Tetrachlorkohlenstoff löslich.

0,1298 gr Subst. gaben 0,3226 gr CO₂ und 0,0507 gr H₂O
 C₁₃H₁₀O₄ (230) Ber. C 67,77 H 4,34%
 Gef. „ 67,78 „ 4,37%

2-Acetoxy-naphtalin-1-carbonsäure-chlorid.

5 gr Acetylsäure werden in Chloroform gelöst, mit 4,5 gr Phosphor-pentachlorid versetzt und bis zum Aufhören der Salzsäureentwicklung

auf dem Wasserbade im gelinden Sieden gehalten. Die nun schwach gelbliche Flüssigkeit erstarrt in Eis in kurzer Zeit zu einer festen Masse, die abgesaugt, mit Ligroin gewaschen und aus Chloroform umkrystallisiert, derbe, farblose Nadeln vom Smp. 140—141° bildet.

0,1246 gr Subst. gaben 0,2877 gr CO₂ und 0,0398 gr H₂O

0,1291 gr Subst. gaben 0,0739 gr AgCl

C ₁₃ H ₉ O ₃ Cl (248,5)	Ber. C 62,77	H 3,62	Cl 14,29%
	Gef. „ 62,97	„ 3,57	„ 14,18%

Bern, Institut für organische Chemie.

Untersuchungen über den Cupren-teer.

Beitrag zur Kenntnis pyrogener Acetylenkondensationen

von P. Schläpfer und O. Stadler.

(6. I. 1926.)

I. Einleitung.

Das *Elektrizitätswerk Lonza A.-G.* stellte in den letzten Jahren das beim Überleiten von Roh-Acetylen über Kupfer bei ca. 300° C entstehende feste, zunderartige Kondensationsprodukt Cupren in technischem Massstabe dar, nachdem *A. Wohl*¹⁾ auf seine Verwendbarkeit zu Sprengzwecken aufmerksam gemacht hatte. *Sabatier* und *Senderens*²⁾, die es neben *Erdmann* und *Köhner*³⁾ zuerst eingehender beschrieben haben, nannten das Produkt Cupren; im technischen Sprachgebrauch bezeichnet man es auch als Carben.

Bei dieser pyrogenen Acetylenkondensation entstehen als Nebenprodukte eine teerartige Flüssigkeit, über deren Untersuchung in dieser Mitteilung hauptsächlich berichtet werden soll, und die wir als Cupren-teer bezeichnen, sowie gasförmige Stoffe, z. B. Äthylen und andere durch Oleum absorbierbare Kohlenwasserstoffe, Äthan und Methan.

Die genannten und auch noch andere Forscher, die sich mit der Acetylenkondensation in Gegenwart von Metallen, vor allem Kupfer, bei relativ niedriger Temperatur (ca. 300° C) befassten, erwähnten wohl die Bildung des Teeres, sie verzichteten aber wahrscheinlich wegen Mangel an Substanz darauf, ihn eingehender zu charakterisieren. *Sabatier* und *Senderens*²⁾, sowie *A. Mailhe*⁴⁾ geben an, dass der Cuprenteer aus einem Gemisch von aromatischen und olefinischen Kohlenwasserstoffen

¹⁾ Z. angew. Ch. **35**, 593 (1922). Engl. Patent 157 058 (1920/21). Franz. Patent 520 089. D. R. P. 352 838/39, Kl. 78 c. D. R. P. 385 708, Kl. 78 c.

²⁾ Bl. [3] **25**, 678 (1901); C. r. **130**, 250 (1900).

³⁾ Z. angew. Ch. **18**, 49 (1898). *Paul Köhner*, Einige Beobachtungen über Acetylen, Diss. Halle-Wittenberg, S. 27—28. (1896.)

⁴⁾ Ch. Z. **32**, 244 (1908).

zu bestehen scheine. Nachdem bei der Gewinnung des Cuprens in einer Grossanlage auch grössere Mengen Cuprenteer anfielen, war es nahelegend, durch eingehendere Untersuchungen festzustellen, aus was er bestehe und wie er am besten verwertet werden könne. Dadurch konnten die Kenntnisse über eine wichtige Kondensationsreaktion des Acetylens in rein wissenschaftlichem Sinne auch erweitert werden. Das *Elektrizitätswerk Lonza* stellte uns zur Durchführung dieser Untersuchung die nötige Teermenge zur Verfügung und gewährte uns Unterstützungen. Wir danken ihm daher auch an dieser Stelle für das weitgehende Entgegenkommen.

Wenn das Cupren in technischem Massstabe gewonnen wird, so erhält man nach Angaben des *Elektrizitätswerkes Lonza* aus dem Acetylen etwa 75 bis 80 Gew. % Cupren, 5,5 bis 7 Gew. % Cuprenteer und 13 bis 17 Gew. % Abgase.

Die Fabrikation erfolgt in grossen, mehrere Kubikmeter fassenden Reaktionsgefässen, in denen sich auf einem Etagenapparat das Kupfer fein verteilt befindet. Nachdem die Luft durch Acetylen verdrängt ist, wird der Apparat so lange erwärmt, bis die Reaktion bei ca. 200° C beginnt, wonach die Temperatur durch die freierwerdende Wärme rasch auf 250 bis 300° C ansteigt. Dieser Kondensationsvorgang verläuft also, nachdem die Reaktionstemperatur erreicht ist, exotherm, was schon aus theoretischen Gründen verständlich ist.

Aus 1,0 gr Acetylen mit einer Verbrennungswärme von 12000 cal. entstehen rund:
 0,78 gr Cupren mit einer Verbrennungswärme von ca. 9500 cal. = 7400 cal.
 0,06 gr Teer mit einer Verbrennungswärme von ca. 10300 cal. = 600 cal.
 0,16 gr Abgase mit einer Verbrennungswärme von ca. 10400 cal. = 1650 cal.
ca. 9650 cal.

Freierwerdende Wärme pro 1 gr Acetylen = ca. 2350 cal.
 „ „ „ 1 Mol. „ = ca. 61000 cal.

Bei dieser Temperatur lässt man eine Operation mit durchströmendem Acetylen, dem, um eine zu energische Reaktion zu vermeiden, gewisse Mengen eines neutralen Gases beigefügt werden, mehrere Tage gehen. Die Abgase werden zunächst durch Luft gekühlt, wobei sich die Hauptmenge des Teeres abscheidet, gehen dann durch einen Wasserkühler, einen Gasmesser und gelangen schliesslich ins Freie. Nach Beendigung der Operation verdrängt man das Acetylen durch Stickstoff und lässt auf ca. 50° C abkühlen.

Das so erhaltene Cupren ist eine, je nach den Reaktionsbedingungen, bei denen es entstanden ist, gelbbraune bis dunkelbraune Masse von wechselnder Dichte und Porosität. Helle Stücke sehen aus wie Zunder. Schon aus diesem verschiedenartigen Aussehen technischer Cuprene darf man schliessen, dass nicht eine einheitliche chemische Verbindung, sondern eher ein Gemisch verschiedenartiger fester Körper vorliegen muss. Wir haben uns nicht eingehender mit der Erforschung des chemischen Aufbaues des Cuprens befasst, sondern durch Elementaranalysen und Bestimmung der Verbrennungswärmen verschieden aussehender Produkte lediglich zeigen wollen, dass es sich zur Hauptsache um hochmolekulare Kohlenwasserstoffe mit wechselndem Kohlenstoff-, besonders aber stark verschiedenem Wasserstoffgehalt handeln muss, die reaktionsträge sind und sich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln nicht mehr

lösen. In der Tabelle I. sind die mit 4 Cuprensorten erhaltenen Zahlenwerte niedergelegt.

Zusammensetzung verschiedener Cuprenproben.

Tabelle I.

Gehalt an:	Aussehen der Cuprenprobe:			
	braune Masse	braune zunder- ähnliche Masse	braune Masse	schwarze dichte Masse (vielleicht durch Überhitzung (etwas zersetzt))
	Probe I	Probe II	Probe III	Probe IV
Kohlenstoff	89,93%	89,90%	91,74%	94,36%
Wasserstoff	5,76	6,53	6,68	3,40
Schwefel	—	0,07	0,17	0,07
Sauerstoff (Differenz zu 100)	2,86	2,56	0,80	1,56
Feuchtigkeit	0,69	0,39	0,12	0,21
Asche (als CuO vor- handen)	0,76	0,55	0,49	0,40
Verbrennungswärme pro gr	100,00	100,00	100,00	100,00
	9291 cal.	9502 cal.	9699 cal.	8887 cal.

In den Jahren 1922/23 hat sich *H. P. Kaufmann*¹⁾ um die Konstitutionsaufklärung des Cuprens bemüht, ohne dass es ihm aber gelungen wäre, eindeutige Vorschläge machen zu können. Er erwähnt u. a., dass er eines der verschiedenen, bei der Bromierung des Cuprens entstehenden Bromderivate habe isolieren können, dem er die Bruttoformel $C_{18}H_{12}Br_6$ zuspricht. Heute steht lediglich fest, dass die seinerzeit von *Sabatier*²⁾ ausgesprochene Vermutung, im Cupren könnte ein Hexahydro-hexaphenyl-benzol vorliegen, unzutreffend ist. Kürzlich teilten *O. Mund* und *W. Koch*³⁾ mit, dass aus Acetylen auch bei der Einwirkung radioaktiver Strahlen im geschlossenen Rohr ein festes, gelbbraunes Reaktionsprodukt entstehe, das bei ca. 300° C schmelze und in Xylol etwas löslich sei. Die bisherigen Mitteilungen dieser Forscher lassen noch keinen sichern Schluss zu, ob hier eine cupren-ähnliche Substanz vorliegt oder nicht. Cupren ist z. B. nicht schmelzbar und xylolunlöslich.

Interessant ist auch die Beobachtung von *A. Mailhe*⁴⁾, dass beim Überleiten von Benzylchlorid und Wasserstoff über Nickel unter Abspaltung von Salzsäure ebenfalls eine gelbe voluminöse Masse entsteht, die nach seiner Meinung wahrscheinlich mit dem Cupren identisch ist.

1) B. 55, 267 (1922); B. 56, 2535 (1923).

2) B. 21, 530 (1899).

3) Brennstoffchemie 6, 327 (1925). Bull. Soc. Chim. Belg. 34, 119 (1925).

4) Ch. Z. 29, 462 (1905).

Schliesslich verweisen wir noch auf die kürzlich erschienene Veröffentlichung von *Fritz G. Müller*¹⁾, der anlässlich einer Untersuchung über das Diacetylen fand, dass eingeschmolzene Proben dieses Körpers beim Stehenlassen sich zu einer festen, schwarzbraunen Masse polymerisierten, die beim Erhitzen auf 350° C nicht schmolz und in den gebräuchlichen Lösungsmitteln unlöslich war. Es scheint uns nicht ausgeschlossen zu sein, dass dieser Körper mit dem Cupren verwandt ist; im Cuprenteer konnten wir allerdings kein Diacetylen nachweisen. Es ist aber denkbar, dass letzteres sich in den bei der Cuprengewinnung entweichenden gasförmigen Produkten befand. Leider standen uns keine Gasproben zur Verfügung, um diese Vermutung nachzuprüfen; jedenfalls ist es nicht ausgeschlossen, dass das Diacetylen bei der Cuprenbildung eine Rolle spielt.

II. Untersuchung des Cuprenteeres.

a) Die Zusammensetzung des Cuprenteeres.

Der im technischen Masstabe gewonnene Cuprenteer ist von grünlichblauer Farbe und ziemlich leichtflüssig. Sein spezifisches Gewicht wechselt bei einer Fabrikationscharge jeweils etwa zwischen 0,878 bis 0,910, was beweist, dass seine Zusammensetzung etwas schwankt; im Mittel beträgt es ca. 0,89. Wir verwendeten für unsere Untersuchung eine aus mehreren Vorratsfässern der Fabrik entnommene Durchschnittsprobe von ca. 30 kgr. Bei der Voruntersuchung erhielten wir folgende Analysenwerte:

Aussehen des Teeres:	leichtflüssig, grünlichblau.
Spez. Gewicht bei 15° C	0,8901
Gehalt an Kohlenstoff	89,38%
„ „ Wasserstoff	9,78%
„ „ Schwefel	0,04%
„ „ Sauerstoff und Stickstoff (Diff. zu 100)	0,80%
Verbrennungswärme pro gr	10 329 cal.

Siedeanalyse von 200 gr im Fraktionierkolben ohne Aufsatz.

Es gehen über:

	Aussehen der Destillate:
von 45—110° C = 28 Gew. %	schwach grünlich.
„ 110—150° C = 17 „ %	grünlichgrau.
„ 150—200° C = 12 „ %	blau.
„ 200—250° C = 17 „ %	tiefblau.
„ 250—285° C = 14 „ %	tiefblau.
Rückstand und Verlust = 12 „ %	schmutziggrün, dickflüssig.
100 Gew. %	

Der Teer ist stark ungesättigt und enthält nur neutrale Körper, die, wie aus der Analyse und dem spezifischen Gewichte hervorgeht, fast ausschliesslich Kohlenwasserstoffe, und zwar überwiegend solche aromatischer und olefinischer Natur sind. Andere Körperklassen, z. B.

¹⁾ Helv. 8, 826 (1925).

schwefelhaltige Verbindungen, sind im Teer nur in Spuren vorhanden. Deshalb beschränkte sich die Untersuchung auch auf die Ermittlung der verschiedenen Kohlenwasserstoffreihen und die Isolierung und Identifizierung ihrer wichtigsten Vertreter. Die zwischen 150—285° C übergehenden Destillate enthielten einen blauen Körper, dem unsere besondere Aufmerksamkeit galt. Es gelang uns, wie weiter unten gezeigt werden wird, ihn zu isolieren und als Kohlenwasserstoff zu charakterisieren. Die geringe Substanzmenge ermöglichte es uns aber nicht, seine Konstitution aufzuklären.

Bei der Aufarbeitung suchten wir die verschieden hoch siedenden Anteile des Cupreenteeres durch sorgfältige, fraktionierte Destillation möglichst weitgehend auseinanderzuziehen. Die Destillationen wurden unter Verwendung des *Widmer'schen* Aufsatzes¹⁾ derart durchgeführt, dass bis 120° C bei gewöhnlichem Druck unter Durchleiten von Stickstoff (ohne diese Vorsichtsmassregel traten öfters plötzliche, heftige Polymerisationserscheinungen auf, so dass der ganze Kolbeninhalt unter starker Wärmeentwicklung in eine harzige, dunkle Masse überging), dann bei 12 mm Vakuum bis 70° C und schliesslich im Hochvakuum bei 0,3 bis 0,5 mm destilliert wurde. Oberhalb 100° C (0,5 mm) wurde ohne Aufsatz gearbeitet. Bei 220° C (0,5 mm) traten Zersetzungen auf, weshalb die Destillation unterbrochen wurde. Es hinterblieben im Kolben übrigens nur noch 1,6 Gew. % eines pechartigen Rückstandes, den wir nicht mehr untersuchten.

Bei der erstmaligen Destillation erhielten wir innerhalb relativ enger Siedegrenzen übergehende Anreicherungen. Durch ein- bis mehrmalige Wiederholung der Fraktionierung der angereicherten Destillate gelang es uns, Hauptfraktionen zu erhalten, die wir als Vorlauf bis 64° C übergehend, als Benzol-, Toluol-, Xylol-, Mesitylen-, Naphtalin- und Methylnaphtalinfraktion bezeichnen. Bei den noch höher siedenden Anteilen erhielten wir keine ausgesprochenen Anreicherungen mehr.

Die in Figur 1 wiedergegebene graphische Darstellung gibt einen Überblick über das Endergebnis der fraktionierten Destillation. Die Ordinaten geben an, wieviel Gewichtsprocente pro 1° C Temperaturerhöhung bei der auf der Abszisse angegebenen Temperatur jeweils überdestillierten. Hiebei wurde, um eine Kontinuität der Kurve zu erreichen, zu den Siedepunkten im Vakuum 12 mm 100° C und zu denjenigen im Vakuum 0,5 mm 150° C addiert, was angenähert den Siedepunkten bei gewöhnlichem Druck entsprach. Die kleinen Anreicherungen bei 50° C 12 mm und 70° C 0,5 mm rühren von der Unterbrechung der Destillation bei diesen Temperaturen her. Sie wurden deshalb in der Kurve nur punktiert gezeichnet.

Alle Fraktionen enthielten neben aromatischen gesättigten auch einfach ungesättigte Kohlenwasserstoffe, währenddem Alkine nicht

¹⁾ Helv. 7, 59 (1924).

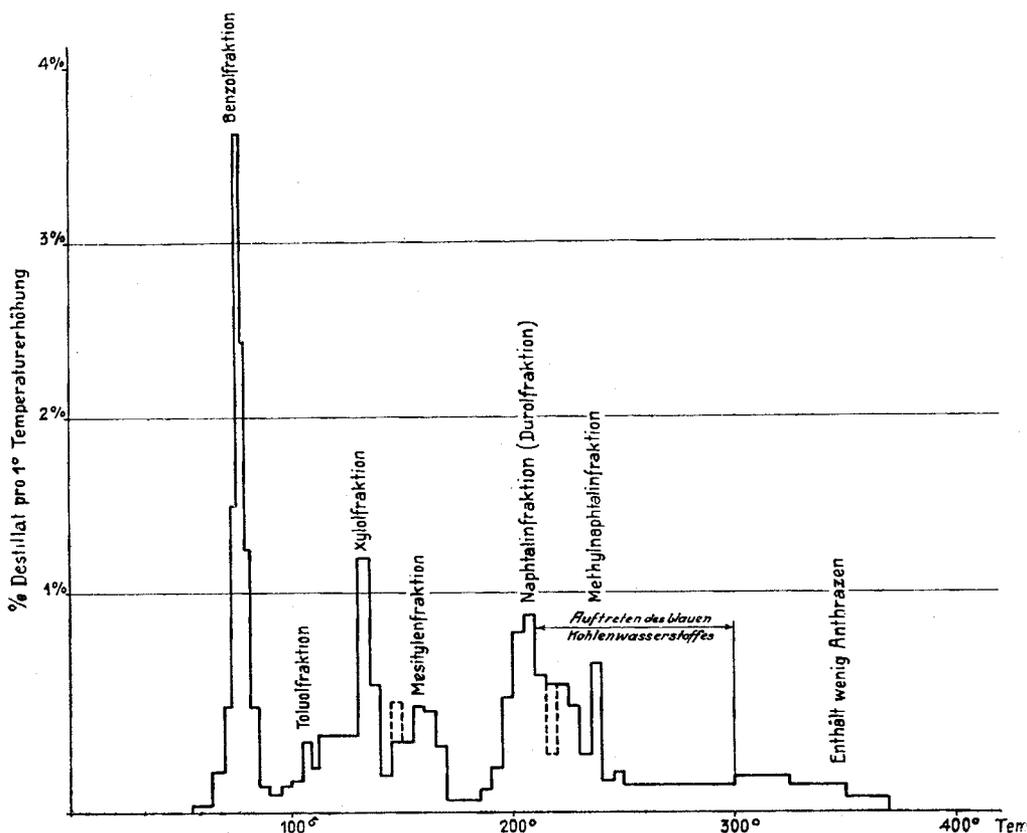


Fig. 1. Fraktionierung des Cuprenteeer.

Zur Aufstellung der Kurve wurden die Kolonnen 1 und 4 der Tabelle II benutzt.

nachgewiesen werden konnten. Zur Trennung der Kohlenwasserstoffreihen und Isolierung sowie Identifizierung einzelner Kohlenwasserstoffe bedienen wir uns chemischer und physikalischer Methoden. In der Benzol- und Naphtalinfraktion konnten das Benzol resp. Naphtalin durch Ausfrieren im rohen Zustande isoliert werden. Die Filtrate und unveränderten Fraktionen wurden meist mit konzentrierter Schwefelsäure portionenweise bei Zimmertemperatur behandelt zur Entfernung der ungesättigten Kohlenwasserstoffe, wobei sich stets Kondensationsprodukte bildeten (siehe unten). Die zurückbleibenden gesättigten Kohlenwasserstoffe wurden durch fraktionierte Destillation von den letztern getrennt und hierauf durch typische Reaktionen wie Nitrierung, Oxydation, Pikratbildung usw., sowie durch Elementaranalysen und physikalische Konstanten identifiziert.

Zur Ermittlung der Doppelbindungen in den ungesättigten Kohlenwasserstoffen benützten wir vorwiegend die Bromierung. Allerdings

konnten nur beim Hexylen und Heptylen die entsprechenden Dibromparaffine isoliert werden, da bei den höhern Homologen dieser Reihe die Bromide unbeständig sind und auch im Hochvakuum nicht ohne Zersetzung destilliert werden können. Beim Nitrieren der aromatischen Körper der Mesitylenfraktion konnte nur eine zähflüssige Masse erhalten werden, aus deren Analyse hervorging, dass auf eine Molekel drei Nitrogruppen aufgenommen worden waren. Es lag wahrscheinlich ein Gemisch verschiedener Isomeren vor, das sich nicht trennen liess. Bei den höhern Fraktionen dienten auch die bei der Schwefelsäurebehandlung entstandenen Kondensationsprodukte zur Identifizierung der Kohlenwasserstoffe. In der Tabelle II ist das eingeschlagene Aufarbeitungsverfahren skizziert. Zudem finden sich darin Angaben, welche Kohlenwasserstoffe isoliert oder charakterisiert werden konnten. Im übrigen verweisen wir auf die Dissertation des einen von uns¹⁾.

Aus der Zusammenstellung ist ersichtlich, dass der Cuprenteer ein ausgesprochen aromatischer, aber stark ungesättigter Teer ist. Der Hauptanteil besteht aus gesättigten aromatischen Kohlenwasserstoffen der Benzol- und Naphtalinreihe. Daneben kommen in geringer Menge auch Vertreter der Anthracenreihe vor; noch höhere Ringsysteme konnten nicht nachgewiesen werden. Der Benzol- und Naphtalinkern ist ein- bis mehrfach durch Methyl- und Äthyl- und selten Propylgruppen substituiert. Als zweitwichtigste Körperklasse sind im Teere ungesättigte Kohlenwasserstoffe, nämlich Olefine und Styrole enthalten. Mit Sicherheit konnten Hexylen, Heptylen und Oktylen nachgewiesen werden. Höhere Olefine enthält der Teer nicht. Die niedrig siedenden Anteile sind reicher an ungesättigten Körpern, als die höher siedenden Fraktionen. Nur in der kleinen, bis 64° C übergehenden Fraktion konnten geringe Mengen Paraffinkohlenwasserstoffe nachgewiesen werden. Dieser Befund macht es erklärlich, dass der Teer auch keine Ringverbindungen mit längern aliphatischen Seitenketten enthält. Es ist übrigens begreiflich, dass die höhern Homologen der Paraffinreihe fehlen, denn diese Körper können nur bei grossem Wasserstoffüberschuss gebildet werden. Wenn auch das Cupren wasserstoffärmer ist wie das Acetylen, so enthält letzteres doch so wenig Wasserstoff, dass er kaum für die Bildung einer grössern Menge Paraffinkohlenwasserstoffe ausreichen dürfte.

Es ist theoretisch interessant, den Cuprenteer mit andern, bei Acetylenkondensationen entstehenden Teeren zu vergleichen. *Berthelot*²⁾ kondensierte Acetylen ohne Katalysator bei der Temperatur des erweichenden Glases. Im entstandenen Teer fand er bis zu 50% Benzol, ferner Styrol, Naphtalin, Reten und wahrscheinlich auch Diacetylen. Bei der Behandlung des Acetylens mit stillen elektrischen Entladungen entstanden andere, sehr explosive Stoffe³⁾. *Richard Meyer*⁴⁾ wiederholte die *Berthelot*'schen

¹⁾ O. Stadler, Untersuchungen über den Cuprenteer, Diss. Zürich E. T. H. (1925).

²⁾ C. r. **62**, 905 (1866); C. r. **63**, 479, 515 (1867).

³⁾ C. r. **111**, 471 (1890); Ann. de chim. et de phys. [6] **24**, 135 (1891).

⁴⁾ B. **45**, 1609 (1912); **46**, 3183 (1913); **47**, 2765 (1914); **50**, 422 (1917); **51**, 1571 (1918).

Siedegrenze ° C	Druck mm Hg.	Siedegrenze bei 760 mm Hg. ca. ° C.	Gew. %	Gewonnen nach	Zeitigt in Fraktionen	Weitere Verarbeitung	Isolierte Körper	
28-64	720	—	0,4	Bimaliger Praktionierung	3	Nochmalige Destillation mit dem Wärmer-Aufsatz. Behandlung mit konz. H ₂ SO ₄ und Oleum. Bromierung nach dem Aus- frieren des Benzols.	Geringe Mengen niedrig siede- nde Paraffinkohlenwasser- stoffe.	
64-72,5	720	—	2,3		2			Hexylen, Benzol.
72,5-79	720	—	15,2	Raschig-Aufsatz mit Destillation mit dem Wärmer- aufsatz.	3	Benzol (unser 64-79 ca. 11%) ungesättigte Bestandteile; Spur ren Thiophen.		
79-81	720	—	2,4		—			Zwischenfraktion, nicht verar- bete.
81-90	720	—	2,5	Destillation des Leichtfrüktionsandes von 25 zu 25° und nachheriger Fraktionierung mit dem Wärmer- aufsatz.	2	Behandlung mit konz. H ₂ SO ₄ ; Oxydation; Unterscheidung der Kondensationsprodukte; Titra- tion mit Brom.	Äthylbenzol, Xylole ca. 4%; Olefin und Styrol ca. 2%, nach- gewiesen in Form der Kon- densationsprodukte.	
90-105	720	—	1,7		3			Zwischenfraktion
105-109	720	—	1,3		—			Behandlung mit konz. H ₂ SO ₄ .
109-112	720	—	0,3		—			Zwischenfraktion, nicht verar- bete.
Bis 30	12	bis 130	6,3	Destillation des Leichtfrüktionsandes von 25 zu 25° und nachheriger Fraktionierung mit dem Wärmer- aufsatz.	—	Behandlung mit konz. H ₂ SO ₄ ; Oxydation; Nitrieren; Bromie- ren; Unterscheidung der Kon- densationsprodukte.	Tri-methyl-benzole, Äthyl-me- thyl-benzole, Propyl-benzole ca. 3%. Methyl-styrole, nach- gewiesen in Form der Kon- densationsprodukte.	
30-55	12	130-155	13,7		5			Zwischenfraktion.
55-65	12	155-165	4,7		2			Zwischenfraktion, nicht verar- bete.
65-70	12	165-170	1,5		—			Zwischenfraktion.
27-50	0,5	170-200	4,9		4			Zwischenfraktion.
50-65	0,5	200-215	11,7	3	Ausfrieren; Bildung von Pi- kraten.	Naphtalin ca. 2%, aromatische Kohlenwasserstoffe C ₁₀ H ₈		
65-90	0,5	215-240	11,3	5	Zwischenfraktion.	Methyl-naphtaline, blauer Kohlenwasserstoff.		
90-100	0,5	240-250	1,6	2	Behandlung mit Phosphorsäure; Bildung von Pikraten.	Äthyl-naphtaline, Dimethyl- naphtaline, blauer Kohlen- wasserstoff.		
100-150	0,5	250-300	5,9	—	Behandlung mit Phosphorsäure; Bildung von Pikraten.			
150-175	0,5	300-325	6,4	—	Nicht weiter untersucht.			
175-200	0,5	325-350	3,2	—	Oxydation mit Chromsäure.			
200-220	0,5	350-370	1,1	—	Nicht weiter untersucht.			
Rückstand			1,6	—	Nicht weiter untersucht.	Wenig Anthrazen.		

Versuche mit mehreren Mitarbeitern. Er arbeitete allerdings mit einem Gemisch von 50% Acetylen und 50% Wasserstoff bei 650° C. Der entstandene Teer war vorwiegend aromatischer Natur und enthielt nur geringe Mengen Olefine. Die Hauptmenge des Teeres bestand aus Benzol und Naphtalin. Die Xylole waren als m- und p-Xylol vorhanden. o-Xylol trat ganz zurück. In den höheren Fraktionen wurden Anthrazen, Phenanthren, Fluoren und Pyren gefunden. Neuerdings wurden von N. Zelinsky¹⁾ nach folgendem Grundgedanken Untersuchungen über Acetylenkondensationen ausgeführt. Da bei der Acetylenkondensation eine Volumenverminderung eintritt, muss sich die Ausbeute durch Druckerhöhung verbessern lassen. Eine solche Druckerhöhung erreichte er durch die Anwendung von aktiver Kohle als Katalysator und erhielt so bei 600—650° C einen Teer, der zur Hauptsache aus aromatischen Kohlenwasserstoffen bestand (bis zu 35% reines Benzol), daneben aber auch noch ungesättigte Bestandteile aufwies. So will er zum Beispiel Diacetylen nachgewiesen haben.

Besonders *Sabatier* und *Senderens*²⁾ führten Versuche über Acetylenkondensationen unter Anwendung von Katalysatoren durch. Leitet man z. B. Acetylen über Nickel bei 180° C, so erhält man einen Teer, der aus ungesättigten und aromatischen Kohlenwasserstoffen besteht. Verwendet man Acetylen und Wasserstoff mit Nickelkatalysator bei 150° C³⁾, so entsteht eine Flüssigkeit, die fast völlig bis 140° C siedet und vorwiegend aus Petroleumkohlenwasserstoffen neben Olefinen und sehr wenig Benzol besteht.

Der bei ca. 300° C ohne Zusatz von Wasserstoff mit Kupferkatalysator gewonnene Cuprenteer unterscheidet sich von den eben genannten, bei höhern Temperaturen erzeugten Teeren vor allem durch den grossen Gehalt an ungesättigten Bestandteilen; dagegen scheint er mit dem von *Sabatier* bei 180° C über Nickel ohne Wasserstoffzusatz erhaltenen Teer ziemlich übereinzustimmen. Der grosse Gehalt an ungesättigten Verbindungen dürfte hauptsächlich auf die relativ niedrige Bildungstemperatur zurückzuführen sein, währenddem das Kupfer auf die Zusammensetzung des Teeres keinen grossen Einfluss auszuüben und höchstens die Anwesenheit einiger spezieller Körper (vielleicht des blauen Kohlenwasserstoffes) zu bedingen scheint. In bezug auf den Teer wirkt das Kupfer bei der Kondensation also physikalisch, ohne in den Bildungsprozess einzugreifen.

b) Isolierung und Charakterisierung des blauen Kohlenwasserstoffes.

Die zwischen 85 und 125° C bei 0,5 mm übergehenden Fraktionen waren blau gefärbt. Wir erkannten bald, dass der darin enthaltene blau gefärbte Körper nur in sehr geringer Menge vorhanden war und die ungefärbten Kohlenwasserstoffe bei weitem vorherrschten. Trotzdem schien es uns wünschenswert, die blaue Verbindung zu isolieren und so weit als möglich zu charakterisieren.

In der Literatur wurden schon früher blaue Kohlenwasserstoffe, die in Pflanzen, z. B. im Kamillenöl, Wermuthöl, Cubebenpfefferöl und im Schafgarbenöl vorkommen, beschrieben⁴⁾. In neuester Zeit hat auch *Ruzicka*⁵⁾ bei der Dehydrierung des Sesquiterpens C₁₅H₂₄ mittelst

¹⁾ C. r. **177**, 882 (1923); B. **57**, 264 (1924).

²⁾ Bl. [3] **25**, 678 (1901).

⁴⁾ *Semmler*, Ätherische Öle, **3**, 260—267.

³⁾ C. r. **128**, 1173 (1899).

⁵⁾ Helv. **6**, 857 (1923).

Schwefel neben Cadalin in geringer Menge einen blauen Körper erhalten, den er über das Pikrat reinigte und als Kohlenwasserstoff ansprechen konnte.

Von den bisherigen, einschlägigen Veröffentlichungen sind besonders diejenigen von *Sherndall*¹⁾ und von *Roland E. Kremers*²⁾ deshalb beachtenswert, weil es diesen Forschern gelang, die blauen Kohlenwasserstoffe durch Behandlung der Öle mit Phosphorsäure zu isolieren. *Ruzicka* hat sich ebenfalls mit der Isolierung des blauen Kohlenwasserstoffes aus dem Schafgarben- und Kamillenöl beschäftigt und ihn in grösserer Menge gewinnen können³⁾.

Vorversuche zeigten uns, dass die von den amerikanischen Forschern angewendete Isolierungsmethode auch bei unsern blaugefärbten Fraktionen zur Gewinnung des blauen Kohlenwasserstoffes mit Vorteil anwendbar ist. Wir verarbeiteten insgesamt etwa 25 l Teer und konnten daraus 5 gr des blauen Körpers gewinnen. Dabei verfahren wir wie folgt:

Die Gesamtmenge der tiefblauen Fraktionen im Gewichte von ca. 750 gr wurde in Portionen von 50 bis 60 gr verarbeitet, indem diese mit 100 bis 125 gr Gasolin (Endsiedepunkt unter 60° C) verdünnt und so lange mit Phosphorsäure geschüttelt wurden, bis die blaue Farbe verschwunden war. Die Gasolinschicht färbte sich grün, die Phosphorsäureschicht tief rotbraun. Die im Scheidetrichter abgetrennte Phosphorsäureschicht wurde mit dem gleichen Volumen Wasser versetzt, wobei der blaue Körper freigemacht und mit Äther aufgenommen werden konnte. Die ätherische Lösung wurde mit Wasser und Bicarbonatlösung abwechselnd gewaschen, um jede Spur Säure zu entfernen und nach dem Trocknen über Natriumsulfat sorgfältig destilliert. Die verarbeiteten, zwischen 80 und 125° C unter 0,5 mm übergehenden Fraktionen lieferten die rohe blaue Verbindung in einer Ausbeute von 2,2 bis 2,5%.

Der blaue Körper wurde hierauf sorgfältig im Hochvakuum bei 0,7 mm destilliert. Die Destillate gingen zwischen 95 und 100° C, in der Hauptsache zwischen 96 und 97° C über; ca. 20% blieben im Kolben als harzartiger Rückstand zurück.

Sherndall und *Kremers* benutzten zur Charakterisierung des blauen isolierten Körpers die Elementaranalyse, die Dichtebestimmung, die Pikratbildung, die Hydrierung und den oxydativen Abbau. Da uns sehr wenig Substanz zur Verfügung stand, stellten wir zunächst das Pikrat her.

Zirka 1 bis 1,5 gr der blauen Verbindung wurden mit einer gesättigten alkoholischen Pikrinsäurelösung versetzt. Das schwarze Pikrat schied sich sofort in Form von Nadeln aus. Es wurde mehrmals aus

¹⁾ Am. Soc. **37**, 167, 1537 (1915).

²⁾ Am. Soc. **45**, 717 (1923).

³⁾ Privatmitteilung, noch nicht veröffentlicht; vgl. Helv. **9**, 118 (1926).

Alkohol umkrystallisiert und schliesslich in Form schwarzer Nadeln erhalten, die bei längerem Aufbewahren an der Luft wieder zerfielen.

Kremers führt an, dass er beim oxydativen Abbau des blauen Kohlenwasserstoffes mit alkalischem Permanganat Aceton, Methyl-phtalsäure, Essigsäure, sowie Kohlensäure erhalten habe. Wir machten ebenfalls einen Abbauproduktversuch und konnten unter den Abbauprodukten mit Sicherheit niedrige Fettsäuren durch Esterbildung nachweisen. Die übrigen von *Kremers* genannten Körper entstanden in so geringer Menge, dass wir deren Anwesenheit nicht einmal mit aller Sicherheit feststellen konnten. Wir halten darum die bei diesem Versuch gewonnenen Resultate nicht für ausreichend, um daraus zwingende Schlüsse über den Verlauf des oxydativen Abbaues des blauen Kohlenwasserstoffes ziehen zu können. Auch ein mit Ozon durchgeführter Abbauproduktversuch gab keine eindeutigen Resultate. Wir verfügten auch nicht über genügende Substanz, um die Versuche wiederholen zu können. Durch Reduktion des blauen Kohlenwasserstoffes nach *Skita* erhielten *Sherndall* und *Kremers* einen farblosen gesättigten Kohlenwasserstoff. Die Wasserstoffaufnahme deutete auf 4 resp. 5 Doppelbindungen¹⁾ hin. Leider konnten wir diese Versuche wegen Mangel an Substanz nicht ausführen. Wir stellten lediglich fest, dass auch unser blauer Kohlenwasserstoff sich zu einer farblosen Verbindung reduzieren lässt. Bei einer Bromierung nahm der blaue Körper additiv 4 und substitutiv 1 Bromatom auf. In der Tabelle III sind die von *Sherndall* und *Kremers* einerseits und von uns andererseits mit den blauen Kohlenwasserstoffen und dessen Pikraten erhaltenen Analysendaten vergleichsweise zusammengestellt.

Man sieht daraus, dass die blauen Kohlenwasserstoffe sicher einen ähnlichen Aufbau haben müssen. Der im Cuprenteer enthaltene blaue Kohlenwasserstoff dürfte um eine CH_3 -Gruppe ärmer sein, was nicht nur aus der Elementaranalyse, sondern auch aus dem niedrigeren Siedepunkt hervorgeht. Es handelt sich um stark ungesättigte Kohlenwasserstoffe; damit hängt wohl die tiefblaue Farbe zusammen. *Sherndall* und *Kremers* stellen auf Grund ihrer Beobachtungen bestimmte Strukturformeln für die isolierten Verbindungen auf. Nach unserm Dafürhalten reichen die bis jetzt vorliegenden Untersuchungsergebnisse nicht aus, um sie einwandfrei zu stützen, weshalb wir auch davon absehen, jene Formeln zu diskutieren oder selbst eine solche für unsern Kohlenwasserstoff aufzustellen. Wir teilten die von uns bis jetzt erhaltenen Ergebnisse über den blauen Kohlenwasserstoff mit, weil wir die weiteren Untersuchungen über den Cuprenteer unterbrechen mussten und es uns andererseits doch interessant schien, auf die nahe Verwandtschaft der in der Natur vorkommenden blauen Kohlenwasserstoffe mit einem synthetisch erhaltenen Produkt hinzuweisen.

¹⁾ *Sherndall* gibt 4, *Kremers* 5 Doppelbindungen an.

Tabelle III.
Eigenschaften der aus dem Cuprenteer von uns und aus dem Kamillenöl von Sherrdall und Kremers isolierten blauen Kohlenwasserstoffe.

A. Kohlenwasserstoffe.

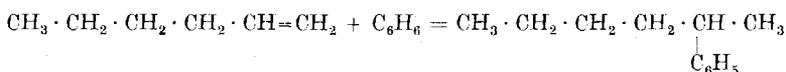
	Gefunden im Cuprenteer	Kamillenöl	Angabe von	Berechnet für $C_{15}H_{18}$	Berechnet für $C_{14}H_{16}$	Bemerkungen
Siedepunkt	95—100°/0,7 mm	295—300°/760 mm 185—195°/25 mm 135,1°/1,1 mm	Sherrdall Kremers			
Spez. Gewicht	0,9889/15°	0,9735/25° 0,9877/25°	Sherrdall Kremers	90,91% 9,09%	91,30% 8,70%	
C	91,25% 8,61%	90,83% 9,28%	Sherrdall Kremers	90,91% 9,09%	91,30% 8,70%	
H	8,61% 170,3	9,28% 190,3	Sherrdall	9,09%	184	
Molekulargewicht	170,3	190,3	Sherrdall	198	184	
Bromaufnahme				4 Atome		Titration mit Bromd- Bromatlösung und Be- stimmung des entstan- denen Bromwasserstoffes
Destillation über Natrium						
Verhalten gegen Natrium in Heptanlösung	760mm: wird entfärbt 12mm: wird nicht entfärbt					
Verhalten gegen: Therphole	Wird beim Stehen entfärbt	Wird entfärbt	Kremers			
Fullerene	Wird nicht entfärbt Wird nicht entfärbt					

B. Pikrate.

	(Tefunden im Pikrat des blauen Kohlenwasserstoffes aus Cuprenteer	aus Kamillenöl Azulen	Angabe von	Berechnet für das Pikrat von $C_{15}H_{18}$	$C_{14}H_{16}$
Schmelzpunkt	118°	110°; 115° 118°	Kremers Sherrdall	59,02% 4,92%	58,11% 4,60%
C	58,29% 4,72%				
H	4,72%				
Gelbst in Alkohol	grün	grün	Sherrdall		
Gelbst in Aceton	grün	grün	Sherrdall		
Gelbst in Äther	laugrün	grün	Sherrdall		
Gelbst in Benzol	blau	blau	Sherrdall		

c) *Beobachtungen über Kondensationserscheinungen bei der Behandlung der Cuprenteerfraktionen mit konzentrierter Schwefelsäure.*

Bei der Behandlung der verschiedenen Cuprenteerfraktionen mit konzentrierter Schwefelsäure machten wir die Beobachtung, dass sich die in den einzelnen Fraktionen enthaltenen Olefine und styrolähnlichen Körper selbst in der Kälte mit den aromatischen Kohlenwasserstoffen unter Bildung von um ca. 100° C höher siedenden Körpern kondensieren. Diese Reaktion verläuft nicht quantitativ, denn der Hauptteil der Olefine und Styrole wurde von der Schwefelsäure absorbiert. Es handelt sich vielmehr um eine Nebenreaktion, die wohl darum von verschiedenen Forschern übersehen oder nicht weiter untersucht wurde. Wir erinnern auch daran, dass unsere mit Schwefelsäure behandelten Fraktionen, ganz besonders die Fraktion, in welcher der Hauptanteil des Benzols vorher ausgefroren wurde, 25 bis 65% ungesättigte Verbindungen enthielten. Die gebildeten Kondensationsprodukte, welche jeweils von den aromatischen niedriger siedenden Kohlenwasserstoffen durch sorgfältige Destillation getrennt und redestilliert wurden, konnten durch Analyse, Molekulargewichtsbestimmung, Messung des Brechungsindex und des spezifischen Gewichtes sowie durch Oxydationsreaktionen als Verbindungen erkannt werden, die nach folgenden Reaktionsschema entstehen:



Die Reinigung der Kohlenwasserstoffe mit Schwefelsäure wird bekanntlich bei der Leichtölanalyse, bei der Untersuchung von Tieftemperaturteeren und bei der Verarbeitung von Krakdestillaten angewendet. Es ist ziemlich sicher, dass sich auch dort solche Kondensationsreaktionen abspielen. Wenn man sie nicht beachtet, so können sich Analysenfehler einschleichen; man erhält unter Umständen eine zu grosse Ausbeute an gesättigten Kohlenwasserstoffen. *Schütz, Buschmann* und *Wissebach*¹⁾ berichten in ihrer Abhandlung „Zur Kenntnis des Urteers“ folgendes:

„Es wurde die interessante Beobachtung gemacht, dass gewisse Fraktionen der Urteer-Leichtöle, z. B. 63°, 68—72° und 98—102°, nach längerer Behandlung mit konzentrierter Schwefelsäure in der Kälte beträchtliche Mengen von hochsiedenden aromatischen Kohlenwasserstoffen vorläufig unbekannter Konstitution enthalten, die vorher nicht nachweisbar waren. Eine Erklärung kann zur Zeit noch nicht gegeben werden.“

Wir haben die Kondensationsprodukte, welche bei der Reinigung der Benzol-, Toluol-, Xylol- und Mesitylenfraktion entstanden, näher untersucht. Bei der Benzol- und Toluolfraktion bildeten sich Kondensationsprodukte zwischen Benzol und Toluol einerseits und Hexylen und Heptylen andererseits, wie folgende Tabelle IV zeigt.

¹⁾ B. 56, 871 (1923); vgl. auch *Brochet*, Bl. [3] 9, 687 (1893).

Tabelle IV.

Eigenschaften der bei der Behandlung mit konz. Schwefelsäure entstandenen Kondensationsprodukte der Benzol- und Toluolfraktion.

	Benzolfraktion		Toluolfraktion	
	Gefunden	Berechnet für C ₁₂ H ₁₈	Gefunden	Berechnet für C ₁₄ H ₂₂
Siedepunkt	86–90°/12 mm	207–209°	115–120°/5 mm	—
Spez. Gew.	0,8617/15°	0,869/15°	0,9236/15°	—
C	87,92%	88,89%	88,82%	88,33%
H	11,97%	11,11%	11,22%	11,67%
Mol. Gew..	159,8	162	190,9	190,2
n ₂₀ ^D	1,4833	1,492	1,5101	—
M. R. . . .	52,98	54,01	62,53	63,24

Es konnte natürlich nicht festgestellt werden, welches der möglichen Isomeren vorlag. Ferner stimmen die erhaltenen Analysenwerte mit den theoretischen nicht völlig überein, was wahrscheinlich auf Verunreinigungen durch niedrigere Homologe wie Amyl-benzol zurückzuführen ist.

Bei der Xylol- und Mesitylenfraktion traten Gemische von Kondensationsprodukten der aromatischen Kohlenwasserstoffe mit Verbindungen olefinischer Natur, hauptsächlich Oktylen einerseits und Körpern mit styrolähnlichem Charakter andererseits auf. Da hier zahlreiche Isomere entstehen können, war es zum vorneherein ausgeschlossen, die einzelnen Verbindungen voneinander trennen zu wollen. In den Tabellen V und VI haben wir die Analysen der aus den genannten

Tabelle V.

Eigenschaften der bei der Behandlung mit konz. Schwefelsäure entstandenen Kondensationsprodukte der Xylolfraktion.

	Gefunden in der Fraktion ¹⁾			Berechnet für	
	I.	II.	III.	C ₁₆ H ₂₆ Oktyl-xylol	C ₁₆ H ₁₈ Xylol-styrol
Siedepunkt	95–100°/0,3 mm	100–105°/0,3mm	105–108°/0,3mm	—	140°/9 mm
Spez. Gew.	0,9332/15°	0,9462/15°	0,9608/15°	—	0,9871/15°
C	88,60%	88,92%	89,37%	88,07%	91,37%
H	11,40%	11,08%	10,63%	11,93%	8,63%
Mol. Gew..	215,4	210,4	208,3	218,2	210,1
n ₂₀ ^D	1,5076	1,5156	1,5240	—	—
M. R. . . .	68,62	66,68	66,48	72,48	68,88

¹⁾ Die hochsiedenden, schwefelsäureunlöslichen Anteile wurden nach dem Abtreiben der niedriger siedenden, unveränderten aromatischen Kohlenwasserstoffe für sich nochmals sorgfältig fraktioniert.

Tabelle VI.

Eigenschaften der bei der Behandlung mit konz. Schwefelsäure entstandenen Kondensationsprodukte der Mesitylenfraktion.

	Gefunden in der Fraktion ¹⁾		Berechnet für	
	I.	II.	$\text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}=\text{CH}_2$ + $\text{C}_9\text{H}_{12} = \text{C}_{18}\text{H}_{22}$ Mesitylen-styrole	$\text{C}_9\text{H}_{12} + \text{C}_9\text{H}_{18}$ = $\text{C}_{18}\text{H}_{30}$ Nonyl-mesitylen
Siedepunkt	140–145°/0,3 mm	145–149°/0,3 mm	—	—
Spez. Gew.	0,9854/15°	0,9893/15°	—	—
C	90,28%	89,59%	90,76%	87,80%
H	9,98%	10,12%	9,24%	12,20%
Mol. Gew..	236,3	235,3	238	246
n_{20}^D	1,5416	—	—	—
M. R. . .	75,47	—	78,12	81,72

Fractionen bei der Schwefelsäurebehandlung entstandenen Kondensationsprodukte zusammengestellt. Man sieht aus den Zahlenwerten sehr deutlich, dass eine allmähliche Verschiebung von den olefinischen zu den styrolartigen Kondensationsprodukten, die parallel mit dem Siedepunkt geht, eintritt.

Zürich, Prüfungsanstalt für Brennstoffe E. T. H., Dez. 1925.

¹⁾ Die hochsiedenden, schwefelsäureunlöslichen Anteile wurden nach dem Abtreiben der niedriger siedenden unveränderten aromatischen Kohlenwasserstoffe für sich nochmals sorgfältig fraktioniert.

Bei der Redaktion eingelaufene Bücher:

Livres reçus par la Rédaction:

Anleitung f. d. Praktikum in der Gewichtsanalyse, von Dr. *R. Weinland*, o. Prof. a. d. Univ. Würzburg; III. Aufl. Verlag von Theodor Steinkopff, Dresden und Leipzig 1925.

Lebenslinien. Eine Selbstbiographie von *Wilhelm Ostwald*. I. Teil. Klasing & Co., G. m. b. H., Berlin 1926.

Chemiebüchlein. Ein Jahrbuch der Chemie. V. Jahrgang. Herausgegeben von Prof. Dr. *K. Bauer*. Franckh'sche Verlagsbuchhandlung, Stuttgart 1926.

Handbuch der biologischen Arbeitsmethoden, herausgegeben von Geh. Med.-Rat Prof. Dr. *Emil Abderhalden*. Abt. I. Chemische Methoden, Teil 1, Heft 4, Schluss (Lieferung 178); *Ferdinand Flury*, Würzburg: Verhütung von Laboratoriumsunfällen; *E. Czapski*, Ibmeneau: Indikatoren; *Ernst Komm*, Weisser Hirsch bei Dresden: Charakteristische Kohlenstoff-Stickstoff-Kondensationen der Carbonylkörper; *Fritz Wrede*, Greifswald: Acylieren; *Franz Bachér*, Rostock: Die Veresterung der Carboxylgruppe. Urban & Schwarzenberg, Berlin und Wien 1925.

Chemical Reviews, Vol. II, number 3, october 1925, published quarterly for The American chemical Society by The Williams & Wilkins Co., Baltimore, U.S.A.

Chemistry in Industry, edited by *H. E. Howe*. The Chemical Foundation Inc., New York N. Y., Vol. I, 1924; Vol. II, 1925.

What price progress? by *Hugh Farrell*. The Chemical Foundation Inc. New York City, 1925.

Liste bibliographique
des travaux de chimie faits en Suisse
1925

Juillet.

195. *Baur (Emil)*. Notiz über die Lichtempfindlichkeit des gelben Blutlaugensalzes. Zürich. Physikal.-chem. Inst. der Techn. Hochschule. — *Helv.* **8**, 403.
196. *Baur (Emil)*. Ist die Lösung der Cellulose in ammoniakalischem Kupferoxyd eine Peptisation? Zürich. Techn. Hochschule. — *Koll. Z.* **36**, 257.
197. *Billeter (O.)*. Notice sur la transposition des thiocyanates en sénévols. Neuchâtel. Lab. de chimie de l'Univ. — *Helv.* **8**, 337.
198. *Bodding-Wiger (Brynjar)*. Zur Kenntnis des Lignins. Diss. Univ. Zürich (Prof. Karrer).
199. *Briner (E.)*, *Tschanner (H. v.)* et *Paillard (H.)*. Recherches sur l'oxydation au moyen de l'ozone. Obtention de la méthyl-vanilline, de l'héliotropine et de l'aldéhyde anisique. Genève Lab. de ch. techn. et théor. de l'Univ. — *Helv.* **8**, 406.
200. *Chambers (Ivan F.)*. Recherches sur la cyclisation de l'asparagine. Préparation de dérivés de l'aminosuccinimide. Thèse. Genève (Dr. Cherbuliez).
201. *Charvoz (Paul)*. Oxydation catalytique de l'ammoniaque par l'air en présence de rhodium. Thèse. Genève (Prof. Duparc).
202. *Cherbuliez (E.)* et *Chambers (I. F.)*. Sur la cyclisation de l'asparagine. Dérivés de l'aminosuccinimide. Genève. Lab. de ch. org. de l'Univ. — *Helv.* **8**, 395.
203. *Ephraim (Fritz)* und *Pfister (Alfred)*. Über die Salze einiger aromatischer Carbon-säuren und deren Löslichkeit. Bern. Anorg. Lab. der Univ. — *Helv.* **8**, 369.
204. *Ferrero (André)*. Recherches sur l'amination catalytique des phénols et la formation de composés d'addition phénol-ammoniac, résorcine-ammoniac, β -naphthol-ammoniac. Thèse. Genève (Prof. Briner).
205. *Fichter (Fr.)* und *Lotter (Paul)*. Über die elektrochemische Oxydation von Jodbenzol, o-Jodtoluol und p-Jodtoluol. Basel. Anstalt für anorg. Ch. — *Helv.* **8**, 438.
206. *Friedli (Jules)*. Elektrometrische Titrationen mit Metalloxydelektroden. Prom.-Arbeit T. H. Zürich (Prof. Treadwell).
207. *Fuchs (Hans)*. Etude critique de quelques méthodes de dosage du bismuth et de séparation de cet élément d'avec le cadmium. Thèse. Genève (Prof. Wenger).
208. *Gisiger (Franz Josef)*. Die katalytische Reduktion einiger Nitrile. Diss. Basel (Prof. Rupe).
209. *Guye (Ch. E.)*. Die Entwicklung der physico-chemischen Prozesse in wissenschaftlicher und philosophischer Betrachtung (Bern) Genf.
210. *Gysin (Ernest)*. Recherches sur la décahydronaphtaline et ses dérivés de substitution. Thèse. Genève (Prof. Briner).
211. *Hückel (E.)*. Zur Theorie der Membrangleichgewichte. Zürich. Techn. Hochschule. — *Koll. Z.* **36**, 204.
212. *Karrer (P.)*, *Jäggi (W.)* und *Takahashi (T.)*. Die Konfiguration des natürlichen l-Leucins. Zürich. Chem. Lab. der Univ. — *Helv.* **8**, 360.
213. *Karrer (P.)* und *Klarer (W.)*. Abbau der l- β -Oxybuttersäure. Zürich. Chem. Lab. der Univ. — *Helv.* **8**, 393.
214. *Karrer (P.)*, *Weber (F.)* und *Stooten (J. van)*. Zur Kenntnis des Crotons. Zürich. Chem. Lab. der Univ. — *Helv.* **8**, 384.

215. *Karrer (P.) und Widmer (Rose)*. Die Konfiguration des Nicotins. Optisch aktive Hygrinsäure. Zürich. Chem. Lab. der Univ. — Helv. **8**, 364.
216. *Keller (Max)*. Beitrag zur Kenntnis der Eiweisskörper, speziell derjenigen von Ricin, Eialbumin und Abrin. Diss. Univ. Zürich (Prof. Karrer).
217. *Laar (J. J. van) und Lorenz (Richard)*. Ableitung der Grundgleichungen zum Massenwirkungsgesetz für kondensierte und heterogene Systeme. Tavel sur Clarens. — Z. anorg. Ch. **145**, 239.
218. *Laar (J. J. van) und Lorenz (Richard)*. Berechnung von Mischungswärmen kondensierter Systeme. Tavel sur Clarens. — Z. anorg. Ch. **146**, 42.
219. *Labhardt (Alfred)*. Über die Zersetzung organischer Peroxyde und Persäuren. Diss. Basel (Prof. Fichter).
220. *Mellet (R.)*. Dosage volumétrique du calcium dans les substances minérales contenant de l'acide phosphorique, du magnésium, du fer et de l'aluminium. Lausanne. Univ. — Schw. Ap. Z. **63**, 377.
221. *Mirmanoff (André)*. Contribution à l'étude expérimentale de la formation de l'ammoniaque au moyen des décharges électriques. Thèse. Genève (Prof. Briner).
222. *Müller (Max)*. Contribution à l'étude du dosage du zirconium et de la séparation de cet élément d'avec le fer et l'aluminium. Thèse. Genève (Prof. Wenger).
223. *Philia (Méliton)*. Contributions au problème de l'amidon. Thèse. Genève (Prof. Chodat).
224. *Pritzker (J.) und Jungkunz (Rob.)*. Über Hypocras. Basel. — Schw. Ap. Z. **63**, 173, 193, 207, 361, 380.
225. *Pruppacher (Hans)*. Recherches sur le cracking et la chloruration de ses produits. Thèse. Genève (Prof. Briner).
226. *Rothen (Alexandre)*. Recherches sur la production de l'oxyde d'azote aux températures élevées. Thèse. Genève (Prof. Briner).
227. *Rupe (H.) und Gisiger (F.)*. Katalytische Hydrierungen von Cyanverbindungen. Basel. Anstalt für org. Ch. — Helv. **8**, 338.
228. *Rupe (H.) und Guggenbühl (G. A.)*. Ein Übergang von Isatin zu einem Tetrahydrochinolin-derivate. Basel. Anstalt für org. Ch. — Helv. **8**, 358.
229. *Rupe (H.) und Tschopp (E.)*. Über Camphyl-propionsäure und Trimethylen-camphanoxyd. Basel. Anstalt für org. Ch. — Helv. **8**, 351.
230. *Tschärner (J. de)*. Recherches sur l'oxydation au moyen de l'ozone; obtention de la méthylvanilline, de l'héliotropine et de l'aldéhyde anisique. Thèse. Genève (Prof. Briner).
231. *Verda (A.)*. Considerazioni circa alcuni elementi della fertilità del suolo nel Cantone Ticino. Lugano. Lab. cant. d'Igiene. — Helv. **8**, 412.
232. *Wiegner (Georg)*. Dispersität und Basenaustausch (Ionenaustausch). Zürich. Techn. Hochschule. — Koll. Z. **36**, 341.

Août

233. *Danuser (Jakob)*. Beiträge zur Konstitutionsaufklärung des Taxins. Prom.-Arbeit T. H. Zürich (Prof. Winterstein).
234. *Dusserre (C.)*. Der Leinkuchen. Lausanne. Schw. Agrik.-chem. Anstalt. — Landw. Jahrbuch der Schweiz **39**, 793.
235. *Edelmann (Robert Felix)*. Über die 1,4,8-, 2,4,8-, 1,3,8-, 1,4,7- und 2,4,7-Amino-Naphthalin-Disulfosäuren. Prom.-Arbeit T. H. Zürich (Prof. Fierz).
236. *Eder (R.) und Hauser (F.)*. Neue Untersuchungen über das Chrysarobin. Zürich. Pharmazent. Inst. der Techn. Hochschule. — Arch. Pharm. **263**, 321.
237. *Egg (Carla)*. Über somatoide Bildungsformen. Diss. Bern (Prof. Kohlschütter).
238. *Engeler (Alfons)*. Über Verfahren zum Nachweis von Alkali- und Licht-Einflüssen auf Wolle. Prom.-Arbeit. St. Gallen (Prof. Jovanovits).

239. *Ephraim (Fritz)*. Über Kobalttiae mit mehr als sechs Molekülen Ammoniak. Bern. Anorg. Lab. der Univ. — Z. anorg. Ch. **147**, 24.
240. *Krethlow (Alfred)*. Optische und magnetische Rotationsdispersion, Dispersion, Dichte und Absorptionsspektren chemisch homologer Körper. — Diss. Basel und Z. wissenschaftl. Photogr. **23**, 233.
241. *Laar (J. J. van)*. Über eine einfache Formel zur Bestimmung der kritischen Temperatur aus dem Ausdehnungskoeffizient in der flüssigen Phase, und die Ursache ihrer Nichtanwendbarkeit bei vielen geschmolzenen Salzen. Tavel-sur-Clarens. — Z. anorg. Ch. **146**, 263.
242. *Marton (Ladislau)*. Ultrarote Absorptionsspektren. Zürich. Physikal.-chem. Inst. der Univ. — Diss. Univ. Zürich und Z. physikal. Ch. **117**, 97.
243. *Perlstein (Marcus)*. Zur Kenntnis des 4-Aceto-1-naphtols. Diss. Bern (Prof. Tambor).
244. *Pfluger (Walter)*. Sur la préparation de dérivés pyridiques substitués en 4. Thèse. Genève (Prof. Kaufmann).
245. *Pictet (Amé), Scherrer (Werner) et Helfer (Louis)*. Sur la présence de l'argon dans les cellules vivantes. Genève. — C. r. **181**, 236.
246. *Pincussen (Ludwig)*. Über Veränderungen des Stoffwechsels unter Bestrahlung. Zur Beeinflussung des Mineralstoffwechsels durch Sonnenlicht. Davos. Inst. für Hochgebirgsphysiologie und Tuberkuloseforschung. — Bioch. Z. **161**, 67.
247. *Rinderknecht (Jean Robert)*. Optisch-aktive Derivate des Citronellals. Diss. Basel (Prof. Rupe).
248. *Risi (Joseph)*. Über die Einwirkung von Benzil- und von Anisilsäure auf Thiofenol. Beiträge zur Kenntnis des Naphtalsäureanhydrids. Diss. Freiburg (Prof. Bistrzycki).
249. *Sander (Curt)*. Versuche zur Darstellung von Carbazol-Indigo. Über die alkohol-abbauende Wirkung der Oxalsäure. Diss. Univ. Zürich (Prof. Waser).
250. *Schäfer (A.)*. Die Aufnahmefähigkeit von Lipoidgemischen. Basel. Physiol.-chem. Anstalt der Univ. — Bioch. Z. **159**, 250.
251. *Schütz (Fritz)*. Beiträge zur Aufklärung der Konstitution des Curcumons. Diss. Basel (Prof. Rupe).
252. *Stanoyévitch (Lioubiza)*. Recherches sur les indulines. Thèse. Lausanne (Prof. Kehrman).
253. *Stettbacher (A.)*. Die Blausäurebildung in Leinkuchen unter verschiedenen Bedingungen. Örlikon. Schw. landwirtschaftl. Versuchsanstalt. — Landw. Jahrbuch der Schweiz **39**, 797.
254. *Takahashi (Kiishi)*. Fortgesetzte Untersuchungen über den Kohlehydratgehalt des Gehirns. Bern. Physiol. Inst. der Univ. — Bioch. Z. **159**, 484.
255. *Wander (Georg)*. Über das Hesperidin einiger Pflanzen. Prom.-Arbeit. Bern (Prof. Oesterle).
256. *Weidmann (U.)*. Untersuchungen von Leinkuchenmehl. Bern. Schw. agrik.-chem. Anstalt. — Landw. Jahrbuch der Schweiz **39**, 804.
257. *Weiss (H.) und Beyer (B.)*. Bemerkung zur Methodik der Bestimmung des Milchzuckers. St. Gallen. Kantonal. Lab. — Milchwirtschaftl. Forschung **2**, 108.
258. *Wiederkehr (Fritz)*. Die Konstitution des Curcumons aus Curcumaöl. Diss. Basel (Prof. Rupe).

Septembre

259. *Böschenstein (Konrad)*. Zur Kenntnis form-homologer Metallhydroxyde. Diss. Bern (Prof. Kohlschütter).
260. *Burkhardt (Fritz)*. Synthese des 3'-4'-7-8-Tetraoxy-flavons. Diss. Bern (Prof. Tambor).

261. *Deringer (H.)*. Über exakte gasanalytische Methoden. Die Bestimmung der schweren Kohlenwasserstoffe. — Monats-Bull. schw. Gas- u. Wasserfachm. **5**, 27, 49, 72, 105, 139.
262. *Eder (R.)* und *Schneiter (W.)*. Bestimmung des Santonins in Flores Cinae. Zürich. Pharmazeut. Inst. der Techn. Hochschule. — Schw. Ap. Z. **63**, 405, 421, 433, 453, 557.
263. *Elser (E.)*. Beiträge zur quantitativen Honiguntersuchung. Liebefeld-Bern. Milchwirtschafthl. u. bakteriolog. Anstalt. — Landw. Jahrbuch der Schweiz **39**, 53.
264. *Gallup (William Albert)*. Colorimetrische Untersuchung des Einflusses von Methoxy- und Methylgruppen, sowie anderer Substituenten, auf die Farbintensität einiger Monoazokörper. Prom.-Arbeit T. H. Zürich (Prof. Fierz).
265. *Jenny (Hans)*. Reaktionsstudien an schweizerischen Böden. Zürich. Agrik.-chem. Lab. der Techn. Hochschule. — Landw. Jahrbuch der Schweiz **39**, 261.
266. *John (Hanns)*. Zur Kenntnis der chemischen Wirkung des Lichtes. Davos. Inst. für Hochgebirgs-Physiologie u. Tuberkulose-Forschung. — B. **58**, 1563.
267. *Karrer (P.)*. Bemerkungen betr. Isolichenin und Stärkeabbau. Zürich. Chem. Inst. der Univ. — Z. physiol. Ch. **148**, 62.
268. *Karrer (P.)* und *Illing (H.)*. Zur fermentativen Spaltung der Gerüstcellulose. Zürich. — Koll. Z. **36**, 91.
269. *Koestler (G.)*. Physikalisch-chemische Studien über Ziegenmilch. Liebefeld. — Schw. Milchzeitung **51**, Nr. 76.
270. *Kubli (J. Ulrich)*. Über Basenaustausch bei komplexen Cyaniden und Phosphaten. Prom.-Arbeit T. H. Zürich (Prof. Treadwell).
271. *Moore (Charles Greenwood)*. Über die 1-Naphthylamin-3,6-disulfosäure, die 1,6- und 1,7-Naphthylaminsulfosäure und die 1-Naphthylamin-4,6,8-trisulfosäure. Prom.-Arbeit T. H. Zürich (Prof. Fierz).
272. *Ott (E.)*. Über exakte gasanalytische Methoden. Die Bestimmung der schweren Kohlenwasserstoffe. Zürich. — Gas- und Wasserfach **68**, 367.
273. *Rosenthaler (Leopold)*. Über die Verbreitung der Linamarase. Bern. — Fermentforschung **8**, 279.
274. *Rosenthaler (Leopold)*. Über Enzyme der Mondbohne. Bern. — Fermentforschung **8**, 282.
275. *Rosenthaler (L.)*. Über den Einfluss einiger N-haltiger Stoffe auf Glucosebestimmungen. Bern. — Pharm. Zentralhalle **66**, 517.
276. *Ruggli (Paul)*. Praktikum der Färberei und Farbstoffanalyse für Studierende (München) Basel.
277. *Schlaepfer (Rudolf)*. Beiträge zur Kenntnis der Verschlammung von Transformatorölen. Prom.-Arbeit T. H. Zürich (Prof. P. Schläpfer).
278. *Schneiter (Walter)*. Wertbestimmung einiger nicht alkaloidhaltiger, pharmazeutischer Drogen und Präparate. Prom.-Arbeit T. H. Zürich (Prof. Eder).
279. *Schnider (Otho)*. Zur Kenntnis des Chitins. Diss. Univ. Zürich (Prof. Karrer).
280. *Stirnmann (Ernst)*. Das System Eisenchlorid-Wasser bei höherer Temperatur. Prom.-Arbeit T. H. Zürich (Prof. Baur).
281. *Storm (Herbert C.)*. Untersuchungen über Aminosäuren. Diss. Univ. Zürich (Prof. Karrer).
282. *Tonduz (P.)* et *Castan (P.)*. Etude sur la valeur antiseptique du benzoate de soude pour le mutage des moûts de fruits et raisins. Lausanne. Station féd. d'essais viticoles. — Annuaire agricole de la Suisse **1925**.
283. *Widmer (Willy)*. Untersuchungen über neue Kautschukderivate. Prom.-Arbeit T. H. Zürich (Prof. Staudinger).
A. P.

Du dosage de l'azote ammoniacal dans les engrais

par F. Chastellain.

(14. I. 26.)

Le développement rapide de l'industrie des engrais azotés, particulièrement de la fabrication de la cyanamide et de ses dérivés, donne fréquemment aux chimistes l'occasion de doser des sels ammoniacaux en présence de composés tels que la cyanamide, la dicyandiamide, la guanyl-urée ou dicyandiamidine, l'urée, la guanidine, etc. La plupart de ces produits sont attaqués assez facilement par les alcalis ou les acides en se transformant plus ou moins rapidement en ammoniac et sels ammoniacaux, aussi est-il nécessaire de prendre certaines précautions pour ne pas fausser le dosage de l'azote ammoniacal.

Les méthodes pouvant être utilisées pour effectuer ce dosage se répartissent en 4 groupes principaux :

- 1^o Dosage à l'aide de la formaldéhyde;
- 2^o Dosage par déplacement de l'ammoniac à l'ébullition;
- 3^o Dosage par déplacement de l'ammoniac à froid;
- 4^o Dosage après précipitation préalable de l'ammoniac comme phosphate ammonio-magnésien, etc.

On ne peut envisager ici l'emploi de la méthode azotométrique utilisant l'action de l'hypobromite de sodium, car on sait que dans les conditions ordinaires ce réactif dégage aussi les $\frac{9}{10}$ environ de l'azote uréique et les $\frac{2}{3}$ de l'azote guanidique.

I. DOSAGE A L'AIDE DE LA FORMALDÉHYDE.

On sait que l'addition d'une solution neutralisée de formaldéhyde à la solution neutre d'un sel ammoniacal provoque la formation d'hexaméthylène-tétramine avec mise en liberté de l'acide combiné à l'ammoniac¹⁾. L'acide libéré de la sorte n'est cependant pas sensible avec tous les indicateurs, car l'hexaméthylène-tétramine possède des propriétés basiques. Parmi les indicateurs courants on a surtout recommandé la phénolphthaléine, quoique le virage de cet indicateur soit influencé par la dissociation non négligeable des sels ammoniacaux et manque de netteté. Nous verrons plus loin qu'il est parfois nécessaire d'utiliser un autre indicateur.

La méthode est avantageuse parce que très rapide dans son application, et elle mériterait d'être plus couramment utilisée. Elle présente cependant deux graves inconvénients qui ne permettent pas son emploi d'une manière absolument générale. Premièrement la formaldéhyde donne des produits de condensation avec de nombreuses substances

¹⁾ Cf. *Ronchèse*, Bl. [4], 1, 900 (1907).

aminées et un groupe amino est souvent attaqué par elle avec mise en liberté d'acide. Tel est le cas des sels d'alcoylamines; la méthylamine et l'hydroxylamine se comportent ici comme l'ammoniac et *Ronchèse* a aussi montré que l'on décèle ainsi les $\frac{80}{100}$ de l'acide combiné à la diméthylamine et les $\frac{2}{100}$ de celui fixé par la triméthylamine. Les amino-acides, telle la leucine, sont attaqués par la formaldéhyde et leur groupe carboxyle libéré¹⁾. Toutefois la présence de ces divers composés n'est qu'accidentelle jusqu'ici dans les engrais artificiels.

Un second inconvénient résulte du *choix de l'indicateur*. Nous avons déjà dit que la dissociation des sels ammoniacaux influence défavorablement la netteté du virage lors de la titration en présence de la phénolphtaléine. C'est ce qui a engagé divers auteurs à modifier plus ou moins le procédé de *Ronchèse*, mais sans changer d'indicateur²⁾. D'autres ont préconisé l'emploi de l'acide rosolique au lieu de la phénolphtaléine. Le virage de l'acide rosolique est cependant difficile à saisir pour un œil non exercé, car le passage du jaune au rouge violacé ne se fait pas brusquement dans ces conditions, mais en passant par une teinte rouge brique déjà quelque temps avant la neutralisation totale. *R. Meurice*³⁾ a proposé d'y remédier en opérant en présence d'éther. Parmi les indicateurs habituels seul l'acide rosolique permet un dosage exact de l'acide libéré par la formaldéhyde. Le méthylorange, le rouge Congo, l'alizarine restent au point neutre après l'addition de réactif; la fluorescéine, le méthylrouge, le lackmoïde, la cochenille sont plus ou moins influencés par l'acide libéré, mais sont ramenés au point neutre bien avant l'acide rosolique ou la phénolphtaléine; enfin le tournesol donne des chiffres exacts mais son virage est encore plus délicat à saisir que celui de l'acide rosolique. En résumé la phénolphtaléine est sensible à la dissociation des sels ammoniacaux et la neutralisation préalable est délicate, tandis que le virage final est net; l'acide rosolique n'est pas sensible à cette dissociation et la neutralisation préalable est facile, tandis que le virage final est délicat. Les avantages de ces indicateurs sont à peu près équivalents pour les dosages des *sels ammoniacaux seuls* et la préférence que l'on peut accorder à l'un est surtout une question d'appréciation personnelle. On peut cependant sensibiliser le virage de la phénolphtaléine lors de la neutralisation préalable en opérant en présence de méthylorange.

Les sels ammoniacaux ne sont pas les seuls sels dont la dissociation hydrolytique soit sensible à la phénolphtaléine. Deux substances dérivant de la cyanamide, la guanidine et la dicyandiamidine, sont des bases suffisamment fortes pour donner des sels bien cristallisés

¹⁾ Voir par exemple: *König*, *Unters. landw. wichtiger Stoffe*, page 340 (5ème édition).

²⁾ Entre autres *van Bers*, *C.* **1918**, 1, 238.

³⁾ *R. Meurice*, *Ann. Chim. anal. chim. appl.* [2] **4**, 9 (1922).

et neutres en solution vis-à-vis du méthylorange, tandis que les sels d'urée sont dissociés en solution de telle manière que leur acide est pratiquement tout à fait libéré pour cet indicateur et pour tous les autres. Cependant la guanidine est une base très forte dont les sels ne subissent pas de dissociation hydrolytique sensible, tandis que la dicyandiamidine est une base assez faible dont les sels subissent une dissociation hydrolytique très sensible à la phénolphtaléine. En solution étendue et à chaud l'acide de ces sels est même pratiquement libre en présence de cet indicateur. Par contre la *dissociation hydrolytique des sels de dicyandiamidine n'influence pas le virage de l'acide rosolique* et c'est celui-ci qui devra être utilisé lorsqu'on veut opérer un dosage de l'azote ammoniacal dans un mélange pouvant contenir de la cyanamide et de ses dérivés.

Les chiffres suivants pourront donner une idée de l'erreur commise en employant la phénolphtaléine: on prélève toujours 20 cm³ d'une solution de sulfate de dicyandiamidine pur 25 gr. p. l. neutralisée en présence de phénolphtaléine et on ajoute de la solution titrée de soude jusqu'à retour au point neutre. L'erreur commise est calculée comme N ammoniacal fictif par rapport à l'azote total (N total dans chaque prélèvement = 0,166 gr.):

Quantité de reactif	Erreur commise en % de N total
25 cm ³ de solution de formaldéhyde 8%	8,9
40 cm ³ „ „ „ „ 8%	10,6
75 cm ³ „ „ „ „ 8%	13,6
75 cm ³ d'eau pure	4,2

Quantité de réactif	Erreur commise en % de N total
15 cm ³ de solution de formaldéhyde 40%	15,4
25 cm ³ sol. formaldéhyde 8% et saturation par Na ₂ SO ₄	6,1
75 cm ³ „ „ 8% „ „ „ „	12,4
25 cm ³ „ „ 8% et refroidissement à 0°	8,8

On constate que la formaldéhyde accentue la dissociation hydrolytique du sulfate de dicyandiamidine et que cette dissociation n'est que peu diminuée par l'addition de sulfate de sodium ou par refroidissement.

L'effet de cette dissociation est aussi nettement visible sur les deux courbes ci-dessous représentant l'attaque de la dicyandiamidine par de l'acide sulfurique de concentration variable et à l'ébullition (attaque pendant 2 heures et avec un fort excès d'acide):

Concentration de l'acide H ₂ SO ₄ %	N ammoniacal trouvé en % de l'azote total	
	en présence de phénolphtaléine	en présence d'ac. rosolique
Solution très diluée	12,1%	1,8%
10	12,1	2,4
20	13,3	4,2
25	14,5	6,0
36	18,1	10,9
40	19,3	15,7
44	22,4	18,7
52,5	24,8	22,4
64	26,0	24,2
68	27,2	26,0
74	34,4	32,6
79	47,0	45,9
84,5	74,7	72,5
90,0	95,4	93,0

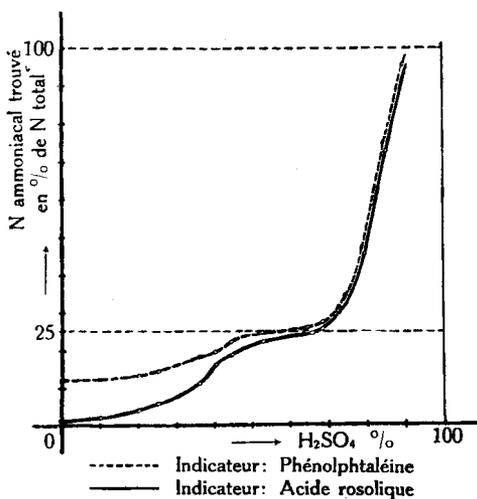


Fig. 1.

Cette courbe d'attaque est intéressante pour l'étude du dosage de l'azote total d'après *Kjeldahl*. On remarque qu'elle présente un palier correspondant à la formation de 25% d'azote ammoniacal. La dicyandiamidine est alors transformée en une substance contenant 3 atomes d'azote au lieu de quatre et cette substance n'est autre que la guanidine, attaquée elle-même par l'acide plus concentré¹⁾.

Il n'est donc pas possible d'utiliser la phénolphtaléine lorsqu'on dose l'azote ammoniacal dans un engrais dérivé de la cyanamide sans

¹⁾ Cf. *Lidholm*, B. **46**, 156 (1913).

s'être assuré qu'il n'y a pas de dicyandiamidine ou de composé agissant de même. Si l'on constate la présence de tels dérivés, il est nécessaire d'opérer avec l'acide rosolique. Toutefois cet indicateur ne peut être utilisé sans autre précaution *lorsque la solution à analyser contient de l'acide phosphorique*. Le virage de l'acide rosolique est absolument défectueux en présence de cet acide et le dosage est tout-à-fait faussé. Il est indispensable d'éliminer l'acide phosphorique, ce que l'on réalise très facilement par addition d'un lait de chaux. Nous procédons par exemple de la manière suivante pour un superphosphate azoté.

On extrait 10 gr. de produit par de l'eau à 50° en petites portions, le filtrat étant reçu dans un ballon jaugé de 500 cm³. Lorsque le volume de la solution atteint environ 450 cm³, on ajoute 10 cm³ d'un lait de chaux à environ 20% de chaux libre, on agite, on laisse reposer pendant quelques minutes après avoir bouché le ballon, puis on additionne de 3 gr. de carbonate de sodium anhydre et pur. Après nouvelle agitation on laisse refroidir, complète au volume et filtre. L'azote ammoniacal est titré dans une partie aliquote du filtrat, après neutralisation avec de l'acide sulfurique. En opérant avec précaution le dosage donne d'excellents résultats de cette manière.

En résumé l'application de la méthode à la formaldéhyde à un engrais azoté quelconque n'est possible que si les substances composant cet engrais sont bien connues. Sinon il faut vérifier qu'aucune d'entre elles ne fausse le dosage, ou modifier le procédé suivant les observations faites. Cette méthode est précieuse lorsqu'on doit faire beaucoup de dosages, et rapidement, sur un engrais connu. Il serait peut être possible de la rendre plus sûre en utilisant un indicateur convenable du groupe des phthaléines.

II. DOSAGE EN DÉPLAÇANT L'AMMONIAC À L'ÉBULLITION EN PRÉSENCE DE MAGNÉSIE.

Les applications de la méthode de déplacement à chaud par la magnésie sont très nombreuses et la littérature sur ce sujet est suffisamment considérable pour qu'il soit possible ici de ne pas examiner ce sujet d'une manière très développée¹⁾. Nous mentionnerons seulement quelques essais faits pour se rendre compte de quelle manière se comportent l'urée et la dicyandiamidine en présence de la magnésie. On a examiné plus particulièrement l'urée parce qu'elle forme la base de nombreux engrais nouveaux et la dicyandiamidine parce que son action dans le dosage à l'aide de la formaldéhyde nous a fait désirer de l'étudier plus à fond.

Si l'on additionne 350 cm³ d'eau à 4 gr. de magnésie calcinée et 1 gr. de substance azotée, puis que l'on distille par portions de

¹⁾ La distillation en présence de matières organiques azotées a fait par exemple l'objet d'un travail de J. Froidevaux, Ann. Chim. anal. chim. appl. [2] 6, 195 (1924).

50 cm³ jusqu'à concentrer le liquide à 100 cm³, on obtient en dosant l'azote ammoniacal:

<i>Sulfate d'ammoniaque</i>	<i>Urée</i>	<i>Sulfate de dicyandiamidine</i>
1 ^{ère} portion de 50 cm ³ 16,5% N	0,1% N	< 0,1% N
2 ^e " " " 3,3	0,2	0,0
3 ^e " " " 0,6	0,2	< 0,1
4 ^e " " " 0,0	0,4	0,1
5 ^e " " " 0,0	0,4	0,1
20,4%	1,3%	0,3% environ
	(2,8% de l'urée)	(1% du sulfate de dicyandiamidine)

En opérant de la même manière, mais en remplaçant la magnésie par du carbonate de sodium ou de la soude caustique, on a obtenu:

	addition de 2 gr. Na ₂ CO ₃	2 gr NaOH	50 cm ³ solution NaOH 30° Bé
<i>Urée</i>			
1 ^{ère} portion de 50 cm ³	0,1% N	0,3% N	1,6% N
2 ^e " " "	0,4	0,4	1,1
3 ^e " " "	0,4	0,4	1,6
4 ^e " " "	0,6	0,4	1,8
5 ^e " " "	0,6	0,6	3,3
	2,1% N	2,1% N	9,4% N
	(4,5% de l'urée)	(4,5% de l'urée)	(20,1% de l'urée)
<i>Sulfate de dicyandiamidine</i>			
1 ^{ère} portion de 50 cm ³	0,1% N	0,2% N	1,6% N
2 ^e " " "	0,2	0,5	1,4
3 ^e " " "	0,2	0,7	1,6
4 ^e " " "	0,3	1,0	1,6
5 ^e " " "	0,4	0,9	2,3
	1,2% N	3,3% N	8,5% N
	(3,6% du prod.)	(10% du prod.)	(25,7% du prod.)

On peut considérer l'action de la magnésie comme négligeable sur des produits ne contenant pas plus de 20—25% d'urée, à condition de ne pas trop concentrer la solution dans la distillation. Les quantités de solution à distiller doivent être fixées d'après l'appareil utilisé, la durée de l'opération dépendant beaucoup de celui-ci, et par suite la grandeur de la décomposition de l'urée en dépendant aussi.

On a préconisé de distiller aussi sous pression réduite¹⁾ et dans ces conditions on rend tout-à-fait négligeable la décomposition des amides sous l'action de la magnésie. Cette modification du procédé est excellente, mais elle complique l'appareillage et la surveillance, ce qui ne permet pas une application toujours facile à de nombreux dosages et dans un laboratoire quelconque.

III. DOSAGE EN DÉPLAÇANT L'AMMONIAC À FROID EN PRÉSENCE DE SOUDE CAUSTIQUE.

Cette méthode de dosage a été plusieurs fois préconisée pour le dosage de l'azote ammoniacal dans les terres²⁾, la soude caustique étant souvent remplacée par le carbonate de sodium. Une application très intéressante en a été faite par *J. Froidevaux* et *H. Vandenberghe*³⁾ au dosage des sels ammoniacaux dans la cyanamide calcique. Le principe de cette méthode est très simple: on libère l'ammoniac par une solution de soude caustique suffisamment concentrée et on le recueille dans une quantité connue d'acide sulfurique titré, le dégagement étant activé par un courant d'air. On opère toujours sur une solution ou une suspension aqueuse du produit, car l'action directe de la solution alcaline sur le produit à l'état sec donne des résultats défectueux.

Les auteurs précités basent leurs résultats d'analyse sur la détermination, à l'aide d'un *graphique*, de l'instant où tout l'azote ammoniacal est dégagé et où seules les substances azotées autres que les sels ammoniacaux restent en solution. Ils notent la quantité d'ammoniac dégagé après des temps plus ou moins longs et portent les valeurs obtenues en ordonnées, les temps étant en abscisses. L'ammoniac provenant des sels ammoniacaux se dégage rapidement, tandis que l'ammoniac provenant de l'attaque des substances azotées se dégage très lentement. *Froidevaux* et *Vandenberghe* admettent que le dégagement de l'azote ammoniacal se fait proportionnellement au temps, ce qui se traduirait par une droite sur le graphique. L'attaque des substances azotées se ferait aussi proportionnellement au temps, ce qui donne une seconde droite moins inclinée sur l'horizontale que la première. Le point d'intersection des deux droites donnerait la teneur en azote ammoniacal.

Or l'azote ammoniacal ne se dégage pas du tout de manière à donner une droite sur le graphique. Ainsi qu'on peut le prévoir a priori *il se dégage à chaque instant proportionnellement à la concentration de ce qui reste en solution*, c'est-à-dire que le dégagement est rapide au début et se ralentit graduellement pour devenir presque nul vers la

¹⁾ Cf. *H. Wissmann*, Landw. Vers.-Stat. **91**, 347 (1918).

²⁾ Cf. *Potter et Snyder*, J. Ind. Engin. Chem. **7**, 221 (1915); *M. Klaeser*, Centr. Bakt. Parasitenk. II. Abt., **41**, 365 (1914).

³⁾ *J. Froidevaux et H. Vandenberghe*, Ann. Chim. anal. chim. appl. [2] **3**, 146 (1921).

fin. Cela se traduit sur le graphique par une courbe tendant à se confondre avec une horizontale d'ordonnée correspondant à la teneur en azote ammoniacal. La vitesse du dégagement croît avec la concentration de la solution alcaline, avec la température ambiante et avec le volume d'air débité par l'appareil. On peut se rendre indépendant de la température à l'aide de bains de glace ou d'eau courante autour des flacons à dégagement, et on peut maintenir constant le débit d'air en utilisant un manomètre quelconque. Quant à l'influence de la concentration de la solution alcaline et du volume de celle-ci, il est facile de la fixer par quelques essais. Il est inutile de donner ici des chiffres précis à ce sujet, car les courbes de dégagement varieront suivant l'appareil adopté et suivant la température et le débit d'air fixés. D'ailleurs en opérant d'après les indications données ci-dessous, on rend le dosage indépendant pratiquement des facteurs influençant la vitesse du dégagement.

En mettant en série deux flacons à dégagement, avec les flacons d'acide sulfurique titré nécessaires, et en employant de mêmes volumes de liquide et la même concentration en soude caustique, on réalise l'égalité des conditions régissant le dégagement puisque la température ambiante et l'aspiration d'air seront à chaque instant les mêmes pour chaque flacon. On constate en effet que *pour deux produits contenant des quantités différentes d'azote ammoniacal, le rapport des quantités dégagées est à chaque moment égal au rapport des teneurs en azote ammoniacal*, toutes choses égales d'ailleurs. Si l'on introduit alors dans un des flacons à dégagement une quantité connue A d'azote ammoniacal (par exemple 1 gr. de sulfate d'ammoniac) et dans l'autre le produit à analyser contenant une quantité X d'azote ammoniacal, à chaque moment les quantités P et Q d'azote ammoniacal dégagées par les deux produits (et pouvant être mesurées par la titration en retour de l'acide sulfurique) sont dans un rapport égal à celui des quantités introduites A et X :

$$\frac{X}{A} = \frac{Q}{P} ; X = A \frac{P}{Q}$$

Connaissant A , il suffit de mesurer P et Q à un moment quelconque du dégagement pour calculer la quantité d'azote ammoniacal contenue dans le produit à analyser. Pratiquement cette mesure doit se faire de manière à éviter des erreurs trop grossières, c'est à dire qu'on doit opérer de façon à employer au moins 5 à 10 cm³ de liqueur titrée. Ce procédé évite en tous cas d'attendre la fin du dégagement et permet de rester indépendant des conditions physiques en régissant la rapidité. On gagne donc du temps et on augmente l'exactitude du dosage.

La seule cause d'erreur importante peut être due à la décomposition des substances azotées autres que les sels ammoniacaux, décom-

position qui sera en général d'autant plus forte que la soude caustique d'attaque est plus concentrée. Pour les raisons exposées déjà plus haut nous n'avons examiné sur ce point que l'urée et la dicyandiamidine; les auteurs du travail mentionné au début de ce paragraphe ont étudié la décomposition de la cyanamide et de la dicyandiamide, quoique sans partir de produits purs. Notre procédé permet de toujours choisir une concentration de la soude caustique telle que l'attaque de la substance azotée soit aussi réduite que possible, dans le cas où un produit serait très sensible à l'action de l'alcali.

Les expériences qui sont relatées ci-dessous montrent le degré d'exactitude du procédé:

1^{er} essai: 1 gr. et 0,5 gr. de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ sont dissous chacun dans 20 cm³ d'eau. On ajoute 50 cm³ de soude caustique à 30° Bé et on titre l'azote ammoniacal recueilli après des temps variables. Les dégagements sont effectués simultanément, dans des flacons en série.

Durée du dégagement	1 h.	2 h.	3 h.	4 h.	5 h.
Azote ammoniacal de 1 gr. $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. . .	0,130	0,181	0,201	0,210	0,212 gr.
Azote ammoniacal de 0,5 gr. $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. . .	0,064	0,089	0,099	0,104	0,106 gr.
Rapport des quantités dégagées	0,492	0,491	0,492	0,495	0,500

2^e essai: 1 gr. de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ et 2 gr. de phosphazote contenant 12% d'azote total, soit respectivement 0,21 et 0,24 gr. d'azote total; dissolution dans 20 cm³ d'eau; on procède comme précédemment.

Durée du dégagement	1 h.	2½ h.	5 h.	9 h.
Azote ammoniacal de 1 gr. $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. . .	0,095	0,167	0,205	0,210 gr.
Azote ammoniacal de 2 gr. phosphazote . . .	0,039	0,069	0,085	0,088 gr.
Rapport des quantités dégagées	0,411	0,413	0,415	0,419

Si l'on admet qu'une faible hydrolyse des substances azotées peut fausser le dernier rapport, on trouve en se basant sur 0,413, moyenne des 3 premiers rapports:

$$\frac{0,413 \times 21,0}{2} = 4,34\% \text{ d'azote ammoniacal.}$$

Effectué à la formaldéhyde en présence d'acide rosolique, ce dosage donnait 4,2%, et à l'aide de la magnésie 4,35% comme moyenne de 3 déterminations. La concordance est excellente.

3^e essai: 1 gr. de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ et 5 gr. d'urazote *Kuhlmann*, soit respectivement 0,212 et 0,200 gr. d'azote total; dissolution dans 100 cm³ d'eau, addition de 60 cm³ de soude caustique 36° Bé:

Durée du dégagement	30 min.	1 h. 40	4 h. 30	8 h.	16 h.
Azote ammoniacal de 1 gr. (NH ₄) ₂ SO ₄ . . .	0,039	0,083	0,146	0,174	0,196 gr.
Azote ammoniacal de 5 gr. urazote	0,009	0,018	0,032	0,037	0,040 gr.
Rapport des quantités dégagées	0,231	0,217	0,219	0,215	0,205

Rapport moyen: 0,217; Azote ammoniacal: $\frac{0,217 \times 21,2}{5} = 0,94\%$.

A la formaldéhyde, en présence de phénolphtaléine, on a trouvé 0,95% d'azote ammoniacal; en dosant l'ammoniac dégagé en 10 h. par de la soude caustique à 36° Bé non diluée, on a obtenu 0,98% d'azote ammoniacal.

4^e essai: Même phosphazote que celui de l'essai 2. On opère sur 100 cm³ d'une solution aqueuse de 10 gr. dans 500 cm³ et on ajoute 50 cm³ de soude caustique à 30° Bé. Le sulfate d'ammoniaque est dissous dans 100 cm³ d'eau et additionné d'une même quantité de soude caustique; par rapport à l'essai 2, la concentration de la soude a été réduite de moitié et le volume doublé:

Durée du dégagement	1 h. 30	5 h.	18 h. 30
Azote ammoniacal de 1 gr. (NH ₄) ₂ SO ₄ . . .	0,053	0,142	0,208 gr.
Azote ammoniacal du phosphazote	0,022	0,056	0,084 gr.
Rapport des quantités dégagées	0,415	0,395	0,405

Azote ammoniacal: $\frac{0,405 \times 21,0}{2} = 4,25\%$.

D'une manière générale, il suffira de laisser le dégagement se faire pendant 2 heures au plus pour obtenir des chiffres d'une exactitude très suffisante. Le dosage s'effectue donc assez rapidement et d'une façon très sûre. Seules les amines volatiles peuvent le fausser, mais ces combinaisons ne se rencontrent pas dans les engrais artificiels.

Hydrolyse de l'urée et de la dicyandiamidine.

Les expériences faites nous ont montré que l'action destructive de la soude caustique à froid est très faible sur l'urée et la dicyandiamidine et qu'elle ne peut jamais fausser le dosage de l'azote ammoniacal. Elles ne permettent pas de dire si cette destruction se fait ou non proportionnellement au temps.

Urée: Essais sur 1 gr. d'urée = 0,467 gr. d'azote.

1^{er} essai: Dissolution dans 50 cm³ d'eau et addition de 150 cm³ de soude caustique 36° Bé (liquide alcalin à 24% NaOH):

Durée du dégagement	7 h.	24 h.	54 h.	100 h.
Azote recueilli comme NH ₃	0,001	0,006	0,012	0,020 gr.
Hydrolyse de l'urée . .	0,2	1,3	2,6	4,3%

2^e *essai*: Dissolution dans 20 cm³ d'eau et addition de 50 cm³ de soude caustique 30° Bé (liquide à 19% NaOH):

Durée	24 h.	48 h.	121 h.
NH ₃ recueilli	0,0035	0,006	0,011 gr.
Hydrolyse.	0,75	1,3	2,35 %

3^e *essai*: Dissolution dans 100 cm³ d'eau, addition de 50 cm³ de soude caustique 30° Bé (liquide à 10% NaOH):

Durée	24 h.	48 h.	121 h.
NH ₃ recueilli	0,0000	0,001	0,003 gr.
Hydrolyse.	0,00	0,2	0,65%

Sulfate de dicyandiamidine: Essais sur 1,25 gr. = 0,414 gr. d'azote. Les quantités d'eau et de soude caustique correspondent pour chaque *essai* à celles utilisées pour l'urée.

1^{er} *essai*:

Durée	7 h.	24 h.	54 h.
NH ₃ recueilli	0,0000	0,001	0,004 gr.
Hydrolyse.	0,00	0,2	1,0%

2^e et 3^e *essais*: Après 120 h. on trouve respectivement 0,005 et 0,002 gr. d'azote ammoniacal, soit une hydrolyse de 1,2 et 0,5%.

Appareil utilisé.

On met en série 5 flacons à barbotement d'air, que l'on relie à la trompe à eau. Le premier contient de l'acide sulfurique à 30% pour retenir l'ammoniaque de l'air; les 2^e et 4^e flacons contiennent le produit à analyser et sont fermés par un bouchon de caoutchouc à trois trous pour laisser passer les tubulures d'entrée et de sortie de l'air aspiré dans le flacon (la tubulure de sortie est formée par un tube à bougie évitant le passage des projections de solution caustique dans le flacon d'acide titré) et un entonnoir à robinet pour l'introduction de soude caustique. Les 3^e et 5^e flacons contiennent l'acide titré. On place un robinet entre le dernier flacon et la trompe à eau de façon à pouvoir régler l'aspiration d'air.

IV. DOSAGE EN PRÉCIPITANT L'AMMONIAC COMME PHOSPHATE AMMONIACO-MAGNÉSIEEN.

Avant de terminer cette étude et pour la compléter, nous devons encore mentionner la méthode de *Bayer* utilisant la précipitation de l'ammoniac comme phosphate ammoniaco-magnésien¹⁾. Quoique cette méthode ait été appliquée par son auteur à l'analyse des eaux ammoniacales, elle est susceptible d'être utilisée pour l'analyse des solutions aqueuses d'engrais. Les méthodes précédemment étudiées nous ayant donné satisfaction, nous n'avons pas étudié celle-ci de manière détaillée. Elle pourrait rendre des services cependant dans l'analyse d'engrais organiques plus complexes, de même que la méthode de *E. Bosshard* appliquée à l'analyse des fourrages et utilisant la précipitation de l'ammoniac par l'acide phospho-tungstique.

CONCLUSIONS.

Les méthodes de dosage de l'azote ammoniacal à l'aide de la formaldéhyde et de la magnésie sont excellentes dans de nombreux cas, mais il faut vérifier soigneusement pour chaque engrais nouveau que leur application est possible. Les modifications apportées à la méthode de dosage par dégagement à froid nous permettent d'affirmer l'excellence de ce procédé, sa sûreté étant très grande et la rapidité du dosage comparable à celle des deux autres méthodes. C'est cette méthode *tout-à-fait générale* qu'on doit recommander pour le dosage de l'azote ammoniacal dans les engrais artificiels dérivant de la cyanamide.

En terminant cette étude nous voudrions encore remercier Monsieur *G. Chappuis*, Directeur, pour ses bienveillants encouragements dans l'élaboration de ce travail.

Martigny (Valais), Laboratoire de la Société
des Produits Azotés (Décembre 1925).

Über Carbazone.

VI. Mitteilung über farbige Derivate des Tetraphenyl-methans

von **F. Kehrman** und **Friedrich Brunner**²⁾.

(20. I. 26.)

Wir haben die Untersuchung des einen von uns und *Jean Tschui*³⁾ über Carbazone fortgesetzt, die dortigen Angaben in einigen Punkten ergänzt und neue Verbindungen dieser Körperklasse dargestellt.

Bei dieser Gelegenheit haben wir auch das schon früher erwähnte merkwürdige Verhalten einiger Aminoderivate des Carbazon, welche

¹⁾ *Bayer*, Ch. Z. **27**, 809 (1903).

²⁾ Auszug aus der Dissertation von *F. Brunner*, Lausanne 1925.

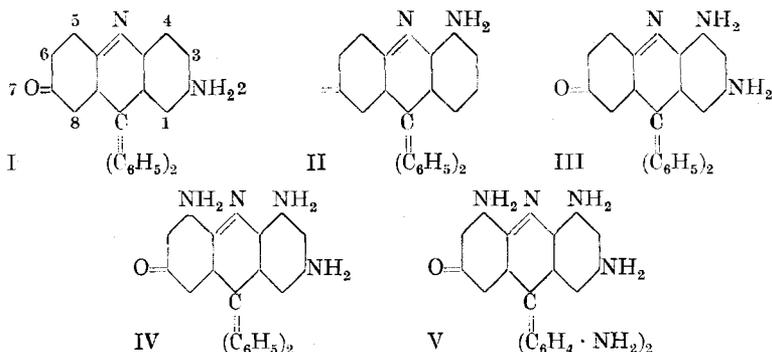
³⁾ *Helv.* **8**, 23 (1925).

sich in verschiedenen, sonst indifferenten organischen Lösungsmitteln mit ganz verschiedener Farbe auflösen¹⁾, spektroskopisch untersucht.

Hierbei hat sich das interessante Resultat ergeben, dass die verschiedenen Farben hier lediglich durch eine Verschiebung der Lage des Absorptionsstreifens hervorgerufen werden, ohne dass dessen Form und der Gesamtcharakter der Auslöschung sich wesentlich dabei ändert. Es besteht hier eine in *quantitativer Hinsicht auffallend verstärkte Beziehung* zwischen Lage des Haupt-Absorptionsstreifens und Betrag der Molekularrefraktion des Lösungsmittels, von derselben Art, wie sie in früheren Fällen von dem einen von uns schon wiederholt angetroffen worden ist. Die Absorption verschiebt sich nach dem kurzwelligen Ende des Spektrums, wenn die Molekularrefraktion des Lösungsmittels zunimmt, ohne dass indessen eine genaue Proportionalität festzustellen ist²⁾. Offenbar spielen in einigen Fällen chemische Affinitätsbeziehungen des Lösungsmittels zur gelösten Substanz hinein und trüben das Bild. Es scheint dieses besonders hier beim Pyridin und Aceton der Fall zu sein.

Experimenteller Teil.

2-Amino-diphenyl-carbazon. (F. I.)



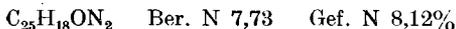
Wir haben diesen schon früher erwähnten, aber noch nicht analysierten Körper jetzt in grösseren Mengen erhalten und genauer untersuchen können. Zu seiner Darstellung wurde das Chlorhydrat des 2-Amino-diphenyl-carbazims³⁾ in der eben ausreichenden Menge Alkohol von 60% gelöst und nach Zugabe von doppelt soviel Natriumcarbonatlösung, als nötig war, um den Farbenumschlag von grünblau in rot zu bewirken, so lange auf dem Wasserbade erhitzt, bis die Lösung rein blau, ohne grünlichen Stich geworden war. Liess man nun erkalten, so krystallisierte das Amino-carbazon grösstenteils in glänzenden violett-schwarzen Nadeln aus. Sie enthalten gewöhnlich noch etwas Carbazim und in der Mutterlauge befindet sich etwas Oxy-carbazon.

¹⁾ Helv. 1. c. S. 24 und 26.

²⁾ B. 37, 3581 (1904); 50, 882 (1917).

³⁾ Helv. 2, 379 (1919).

Zur Trennung von diesen wurden die Krystalle in Alkohol gelöst, mit Wasser verdünnt und mit Äther ausgeschüttelt. Die ätherische Lösung wurde nun so oft wiederholt mit ganz verdünnter Salzsäure ausgeschüttelt, bis diese sich nicht mehr grünlich-blau färbte, sondern farblos blieb, dann wäscht man den Äther einmal mit verdünnter Lauge, hierauf zweimal mit Wasser und engt ein, worauf der Körper bald zu krystallisieren beginnt. Man erhält so metallgrün glänzende, fast schwarze Prismen oder Nadeln, welche sich bei ungefähr 240° zu zersetzen anfangen, ohne vorher zu schmelzen.



In Wasser ganz unlöslich, lösen sie sich, wie früher schon mitgeteilt, in verschiedenen, an sich farblosen organischen Lösungsmitteln mit sehr verschiedenen Farben, die von blau bis orange-gelb gehen. Näheres darüber ist in der folgenden Mitteilung ausgeführt. Die Lösung in konzentrierter Schwefelsäure und auch in rauchender Salzsäure ist grünstichig blau und schlägt auf Zusatz von genügend Wasser in violett um. Letztere Lösung gibt an Äther einen Teil der Base mit ponceau-roter Farbe ab; demnach ist das einsäurige Salz in Lösung, auch bei Gegenwart von viel freier Säure, stark hydrolysiert.

Ein Acetylderivat ist leicht darstellbar, wenn die Verbindung bei gewöhnlicher Temperatur mit der zur Auflösung gerade nötigen Menge Essigsäure-anhydrid so lange stehen bleibt, bis die Lösung bräunlichgelb geworden ist. Nun wurde das Essigsäure-anhydrid durch genügend Wasserzusatz zerstört, respektive gelöst, wobei das Acetylderivat als bald erstarrendes braunes Öl ausfiel. Nach dem Abfiltrieren, Waschen mit Wasser und Trocknen aus Benzol umkrystallisiert, bildet es bräunlichrote Nadeln, die, zerrieben, ein ziegelrotes Pulver geben, in Wasser unlöslich, ziemlich schwer in Alkohol mit orange-gelber, in Äther mit goldgelber Farbe löslich sind und bei 245 bis 246° schmelzen. Die Lösung in konzentrierter Schwefelsäure ist schmutzig bordeauxrot und wird durch Verdünnen mit etwas Eis violettrot.

4-Amino-diphenyl-carbazon. (F. II.)

Das Chlorhydrat des 4-Amino-diphenyl-carbazims¹⁾ wurde wie das Isomere in 60-proz. alkoholisch-wässriger Lösung nach Zusatz von Natriumcarbonat auf dem Wasserbade erwärmt, bis die rote Farbe in ein reines Blau übergegangen war. Da sich der neue Körper nicht ausscheidet, so verdünnt man mit Wasser, zieht mit Äther aus und behandelt den Auszug der Reihe nach mit ganz verdünnter Salzsäure, mit Lauge und mit Wasser. Nach dem Einengen schieden sich aus der trüb violettblauen Lösung undeutlich ausgebildete dunkle, etwas grünlich glänzende Krystalle aus. Da deren weitere Reinigung

¹⁾ Helv. 2, 379 (1919).

durch Umkrystallisieren nicht gelang, wurden sie nach dem vorstehend beim Isomeren beschriebenen Verfahren acetyliert. Die Benzollösung des rohen Acetylderivats schied nach Zusatz von Petroläther dunkle Flocken aus, von denen abfiltriert wurde. Aus dem Filtrat krystallisierten während des langsamen Verdunstens bei Zimmertemperatur grosse dicke dunkelorange-rote, grün metallisch glänzende Prismen des reinen Acetylderivats. Sie enthalten Krystallbenzol, welches sie beim Aufbewahren verlieren, indem sie opak werden. Der Schmelzpunkt wurde bei 230° beobachtet. Die Stickstoffbestimmung gab nach dem Trocknen bei 110°:



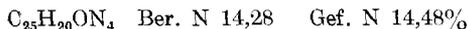
In Wasser unlöslich, leicht löslich in Äther, Alkohol und Benzol, wenig in Petroläther mit gelber Farbe. Leider gelang es nicht, die Acetylgruppe abzuspalten, ohne dass sich der Körper weitgehend zersetzte.

2,4-Diamino-diphenyl-carbazon. (F. III.)

Wir haben diesen schon früher¹⁾ irrthümlich als 5,7-Diaminoderivat beschriebenen Körper nochmals dargestellt und etwas eingehender spektralanalytisch untersucht. Siehe darüber die folgende Mitteilung.

2,4,5-Triamino-diphenyl-carbazon (F. IV.)

wurde aus 2,4,5-Triamino-diphenyl-carbazim²⁾ genau so dargestellt wie früher¹⁾ das 2,4-Diaminoderivat. Sobald die nach Zusatz der Natronlauge rotviolett gewordene Lösung rein blau geworden war, liess man abkühlen. Die nach längerem Stehen bei Zimmertemperatur ausgeschiedenen Krystalle wurden nochmals aus Alkohol umkrystallisiert. So wurden kupferglänzende Blättchen erhalten, welche keinen scharfen Schmelzpunkt haben, sondern zwischen 190 und 230° allmählich zusammensinterten. Sie wurden zur Analyse gepulvert und bei 110° getrocknet.

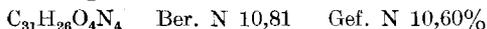


In Wasser, besonders in heissem etwas mit blauer Farbe löslich, in Äther mit rotvioletter, in Alkohol mit rein blauer Farbe gut löslich. Schüttelt man die ätherische Lösung mit Wasser, so geht ein Teil mit blauer Farbe in dieses über, indem der Äther violett bleibt. Die Lösung in konzentrierter Schwefelsäure ist schmutzig braunviolett, wird mit wenig Wasser bordeauxrot und mit viel davon orange-gelb. Neutralisiert man nun mit Ammoniak, so wird sie tiefblau. Ein Triacetylderivat wurde erhalten, wenn die mit der nötigen Menge Essigsäure-anhydrid übergossene Substanz

¹⁾ Helv. **8**, 23 (1925). Übrigens kommt für diesen Körper noch die Formel eines 2,5-Diamino-carbazons in Betracht; eine Entscheidung lässt sich vorderhand nicht treffen.

²⁾ Helv. **2**, 379 (1919).

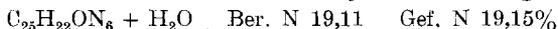
mit etwas Zinkchlorid versetzt und kurze Zeit geschüttelt wurde. Die Lösung wird erst blau, dann grün und zuletzt gelblichrot. Auf Wasserzusatz fiel der Körper aus, wurde abgesaugt, getrocknet und mit siedendem Toluol ausgezogen, wobei dunkle, harzige Nebenprodukte ungelöst blieben. Die Lösung in Toluol schied während des Erkaltes fast alle gelöste Substanz in Gestalt gelblichroter Körnchen aus. Durch Umkrystallisieren aus Alkohol verwandelten sich diese in rotbraune, metallisch glänzende blättrige Krystalle, welche zur Analyse bei 110° getrocknet wurden.



Der Schmelzpunkt wurde bei 310° unter Aufschäumen beobachtet. In Wasser unlöslich, löslich in Alkohol mit gelblichroter, in Äther mit orangeroter Farbe. Die Lösung in konzentrierter Schwefelsäure ist etwas trüb fuchsinrot.

Pentamino-diphenyl-carbazon. (F. V.)

Wurde aus dem Chlorhydrat des Penta-amino-carbazims¹⁾ genau so dargestellt, wie das Triamino-carbazon. Sobald die zuerst rotviolette Lösung rein blau mit in dünner Schicht purpurfarbener Durchsicht geworden war, liess man erkalten. Die nach längerem Stehen ausgeschiedenen Krystalle wurden durch Umkrystallisieren aus Alkohol rein erhalten und zur Analyse bei 110° getrocknet.



Die Krystalle enthalten 1 Molekel Wasser fest gebunden, welches bei 110° noch nicht weggeht. Rotmetallisch glänzende Körnchen, in Wasser, besonders in heissem, beträchtlich mit blauer Farbe löslich. Die heisse Lösung ist violettblau, die kalte rein blau. Äther nimmt beim Schütteln mit der wässrigen Lösung fast nichts auf. In diesem Lösungsmittel sowie in Benzol ist der Körper praktisch unlöslich. Die Krystalle dieses sowie des vorhergehend beschriebenen Triamino-carbazons enthalten Krystallalkohol, resp. Krystallwasser und erleiden infolge dessen beim Trocknen bei 110° einen starken Gewichtsverlust. Die Lösung in konzentrierter Schwefelsäure ist bordeauxrot und wird auf Zusatz von Wasser zunächst intensiv rot, dann orange gelb und nach dem Neutralisieren dann rein blau.

Mit Essigsäure-anhydrid entsteht ein Acetylderivat, welches jedoch noch nicht rein erhalten werden konnte.

Lausanne, Organ. Laboratorium der Universität,
3. Januar 1926.

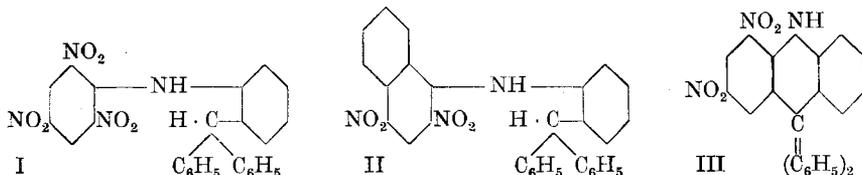
¹⁾ Helv. 2, 379 (1919).

**Versuch zur Synthese von Carbazinderivaten des Naphthalins.
VII. Mitteilung über farbige Derivate des Tetraphenyl-methans**

von **F. Kehrman** und **Friedrich Brunner**¹⁾.

(20. I. 26.)

Wie früher²⁾ mitgeteilt wurde, kondensiert sich Pikrylchlorid mit *o*-Amino-triphenyl-methan³⁾ unter Bildung von Pikryl-amino-triphenyl-methan. (F. I.)



Die Kaliumverbindung von I verwandelt sich beim Kochen mit Chinolin in Kaliumnitrit und Dinitro-diphenyl-carbazin (F. III). Wir haben nun den Versuch gemacht, diese Synthese auf die Naphthalinreihe zu übertragen. In der Tat gelang es, den Toluolsulfo-ester des gewöhnlichen Dinitro-*α*-naphthols⁴⁾ (Martiusgelbs) mit *o*-Amino-triphenyl-methan zu Dinitro-naphthyl-amino-triphenyl-methan (F. II) zu kondensieren, jedoch konnten wir die Abspaltung von Kaliumnitrit aus der Kaliumverbindung dieses Körpers bis jetzt nicht erreichen. Wir mussten uns vorläufig damit begnügen, die Verbindung II durch Analyse und Darstellung ihres Reduktionsproduktes etwas näher zu charakterisieren.

Experimenteller Teil.

Molekulare Mengen vom Toluolsulfonsäure-ester des Dinitro-*α*-naphthols und *o*-Amino-triphenyl-methan wurden in einer Mischung gleicher Teile Alkohol und Benzol gelöst und rückfließend zum Sieden erhitzt. Nach kurzer Zeit begann eine Ausscheidung zitronengelber Krystalle, deren Menge nach längerem Stehen bei Zimmertemperatur noch beträchtlich zugenommen hatte. Nach einmaligem Umkrystallisieren aus demselben Lösungsmittel schmolzen sie bei 220° unter Zersetzung. Die alkoholische Lösung färbt sich auf Zusatz von etwas konzentrierter Lauge intensiv blaurot, jedoch konnten diese Verbindungen noch nicht in fester Form erhalten werden, wo hingegen dieses beim früher beschriebenen Pikrylderivat leicht gelungen war.

¹⁾ Auszug aus der Dissertation von **F. Brunner**, Lausanne 1925.

²⁾ Helv. 4, 538 (1921).

³⁾ B. 37, 3192 (1904).

⁴⁾ B. 41, 3933 (1908).

Die Stickstoffbestimmung der bei 110° getrockneten gepulverten Krystalle ergab:

$C_{29}H_{21}O_4N_2$ Ber. N 8,84 Gef. N 8,27%

Wie bereits bemerkt, sind bisher alle Versuche, den Ringschluss zum Carbazinderivat zu bewirken, gescheitert, sollen jedoch von neuem aufgenommen werden.

Diamino-naphthyl-amino-triphenyl-methan.

Wird der Nitrokörper mit Alkohol, Stannochlorid, etwas metallischem Zinn und Salzsäure erhitzt, so geht er farblos in Lösung. Nach dem Abdestillieren des Alkohols und Abkühlen krystallisiert ein Zinndoppelsalz, welches nach dem Entzinnen in wässrigalkoholischer Lösung durch Schwefelwasserstoff und Eindampfen ein farbloses Chlorhydrat in Gestalt weisser Nadeln lieferte. Ammoniak fällt aus dessen blau fluorescierender Lösung eine in Wasser unlösliche, in Alkohol leicht mit prächtig blauer Fluorescenz lösliche Base als weisses, krystallinisches Pulver, deren Schmelzpunkt unscharf zwischen 125 und 130° gefunden wurde. Die Stickstoffbestimmung der im Exsiccator getrockneten Substanz bewies, dass bei der Reduktion kein Stickstoff abgespalten worden war, demnach ein Ringschluss nicht eingetreten war.

$C_{29}H_{22}N_2$ Ber. N 7,04 Gef. N 10,17%

$C_{29}H_{25}N_3$ „ „ 10,12%

Durch Erhitzen mit Essigsäure-anhydrid wurde ein farbloses, aus Alkohol krystallisierendes Acetylderivat erhalten. Eisenchlorid oxydiert das Amin zu einem gelbroten Körper.

Lausanne, Organ. Laboratorium der Universität,
3. Januar 1926.

Einige Beobachtungen über Beziehungen des Fluorescenzlichtes und der Lösungsfarben der Amino-carbazone in verschiedenen farblosen Lösungsmitteln zu anderen optischen Eigenschaften dieser Lösungsmittel.

VIII. Mitteilung über farbige Derivate des Tetraphenyl-methans

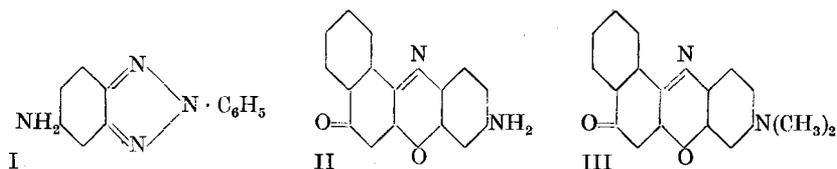
von F. Kehrmann, H. Goldstein und F. Brunner¹⁾.

(20. I. 26.)

Der eine von uns²⁾ hat vor 25 Jahren beobachtet, dass die Farben des Fluorescenzlichtes einiger farbiger Substanzen, wie Amino-phenyl-phentriazol (F. I) und Amino-pheno-naphthazoxon (F. II)

¹⁾ Auszug aus der Dissertation von F. Brunner, Lausanne 1925.

²⁾ Arch. Gen. [4] 10, 84 et 291 (1900); B. 37, 3581 (1904).



in verschiedenen farblosen Lösungsmitteln, wie Wasser, Alkohol, Äther, Benzol, Chloroform, Aceton, Schwefelkohlenstoff usw. sehr verschieden sind. Die damaligen Beobachtungen erlaubten die Folgerung, dass die Wellenlänge des Fluoreszenzlichtes in dem Masse abnehme, als sich das molekulare Brechungsvermögen des Lösungsmittels vergrößere.

Später fand er dann mit *Herzbaum*¹⁾ analoge Beziehungen für die Lösungsfarben²⁾ beim Dimethylamino-pheno-naphthazon (F. III). Ganz neuerdings haben dann *Kehrmann* und *Tschwi*³⁾ gefunden, dass die Lösungsfarben des 2-Amino-carbazons und eines Diamino-carbazons (entweder das 2,5- oder 2,7-Derivat) in ganz auffallend hohem Masse von der Natur des Lösungsmittels abhängig sind.

Da die beiden letztgenannten Substanzen nunmehr im Zustand vollkommener Reinheit zur Verfügung standen, so haben wir ihre Lösungen in verschiedenen, im allgemeinen als chemisch indifferent geltenden Lösungsmitteln spektroskopisch untersucht. Mit Rücksicht auf das seit langem bekannte Verhalten des Jods, welches sich ja z. B. in Alkohol mit brauner, in Chloroform mit violetter Farbe löst, erschien eine solche Untersuchung besonders deshalb interessant, weil die verschiedenen Farben der Jodlösungen auf verschiedene Molekülgrösse dieses Elements zurückgeführt worden sind und es zum mindesten sehr fraglich scheint, ob eine solche Erklärung bei chemisch indifferenten Substanzen, wie die Carbazone und Azoxone es sind, in Betracht kommen kann⁴⁾.

Durch die spektroskopischen Versuche sollte festgestellt werden, ob der Charakter der Absorption sich in verschiedenen Lösungsmitteln grundsätzlich ändere, ob also beispielsweise die eine Lösung nur einen, die andere Lösung derselben Substanz zwei Absorptionsstreifen aufweise, oder ob lediglich eine Verschiebung der Lage des Hauptstreifens statffinde, ohne weitergehende Änderung. Als Lösungsmittel kamen in Anwendung: Methylalkohol, Äthylalkohol, Äther, Benzol (beide mit Natrium behandelt), Chloroform, Aceton (über Kaliumpermanganat destilliert, dann mit Kaliumcarbonat getrocknet), Schwefelkohlenstoff (mit Quecksilber geschüttelt und fraktioniert) und Pyridin (zweimal über Ätzkali destilliert).

¹⁾ B. **50**, 882 (1917).

²⁾ *Kauffmann* und *Beisswenger*, B. **37**, 2612 (1904).

³⁾ *Helv.* **8**, 23 (1925).

⁴⁾ Vergleiche im übrigen die Ausführungen von *Kauffmann* und *Beisswenger*, l. c.

Tabelle I.

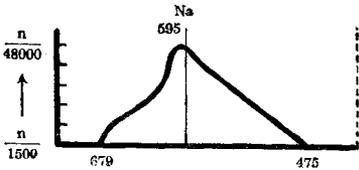
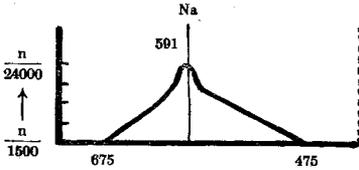
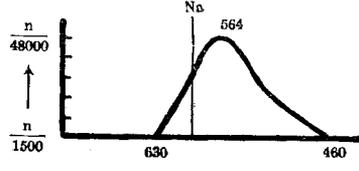
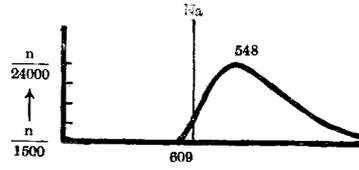
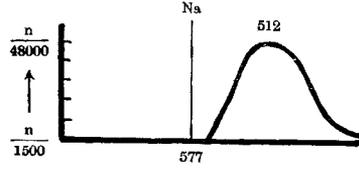
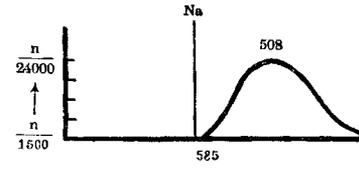
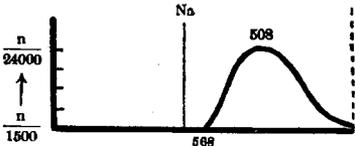
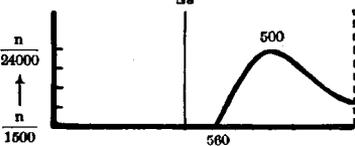
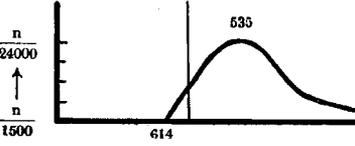
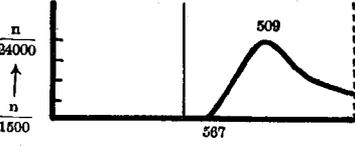
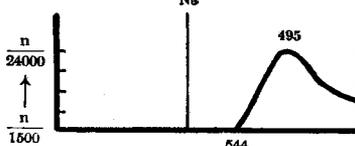
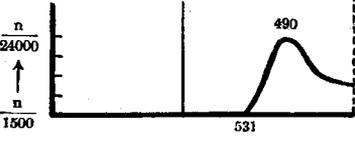
Lösungs- mittel	2-Amino-diphenyl-carbazon	Maxima	Bemerkungen
Äthylalkohol		595	Dünne Schicht: blau Dicke Schicht: rot
Methyl- alkohol		591	wie Äthylalkohol, aber eine Spur rotstichiger
Pyridin		564	Dünne Schicht: violett Dicke Schicht: violettrot Starke rote Fluorescenz
Aceton		548	Dünne Schicht: violettrot Dicke Schicht: fuchsinrot Starke rote Fluorescenz
Äther		512	Dünne Schicht: violettrosa Dicke Schicht: rotorange Schwache Fluorescenz
Schwefel- kohlenstoff		508	wie Äther, aber keine Fluorescenz

Tabelle II.

Lösungs- mittel	2-Amino-diphenyl-carbazon	Maxima	Bemerkungen
Chloroform		508	Dünne Schicht: violettrosa Dicke Schicht: rotorange Deutliche Fluorescenz
Benzol		500	Dünne Schicht: rosa Dicke Schicht: orange
Diamino-diphenyl-carbazon			
Äthylalkohol		535	rotviolett
Aceton		509	rot
Äther		495	orange
Benzol		490	orange, etwas gelber als die ätherische Lösung

Aus den erhaltenen Resultaten (siehe die Tabellen) kann man folgende Schlüsse ziehen:

I. Es findet nur eine Verschiebung des Maximums der Absorption statt, ohne wesentliche Änderung ihres Gesamtcharakters.

II. Diese Verschiebung ist bedeutend grösser beim Monoamino-carbazon wie beim Diamino-carbazon.

III. Äthylalkohol verschiebt die Lage des Maximums am stärksten nach der langwelligen, Benzol am stärksten nach der kurzwelligen Seite des Spektrums; die übrigen Lösungsmittel nehmen eine Mittelstellung ein.

IV. Ähnlich wie früher schon gefunden worden war, verschieben im allgemeinen die Lösungsmittel mit kleinem Molekularbrechungsvermögen die Lichtabsorption nach längeren Wellen, hingegen die Lösungsmittel mit grossem Molekularbrechungsvermögen nach kürzern Wellen. *Insoweit es sich um dieselben Lösungsmittel handelt, welche früher angewendet worden waren, ist die Reihenfolge die gleiche geblieben¹⁾.*

V. Bestimmte Beziehungen zwischen Lage der Absorptionsmaxima und der Molekular-dispersion der Lösungsmittel sind nicht zu erkennen, hingegen

VI. die Lösungsmittel mit hoher Dielektrizitätskonstante vertiefen im allgemeinen die Farbe, während solche mit kleiner Dielektrizitätskonstante farberhöhend wirken.

Maximum der Absorption			Physikalische Konstanten der Lösungsmittel		
Lösungsmittel	Amino-carbazon	Diamino-carbazon	Mol. Refrakt.	Mol. Dispers.	Dielektrizitätsk.
Äthylalkohol	595	535	12,78	0,30	26
Methylalkohol	591		8,24	0,19	33
Pyridin	564		24,07	1,07	12,4
Aceton	548	509	16,15	0,44	21
Äther	512	495	22,57	0,53	4,4
Schwefelkohlenstoff	508		21,18	1,52	2,6
Chloroform	508		21,40	0,59	5,1
Benzol	500	490	26,10	1,19	2,3

Nur das Pyridin fällt ganz aus der Reihe heraus, was vielleicht mit seinen basischen Eigenschaften zusammenhängt.

Lausanne, Organ. Laboratorium der Universität,
3. Januar 1926.

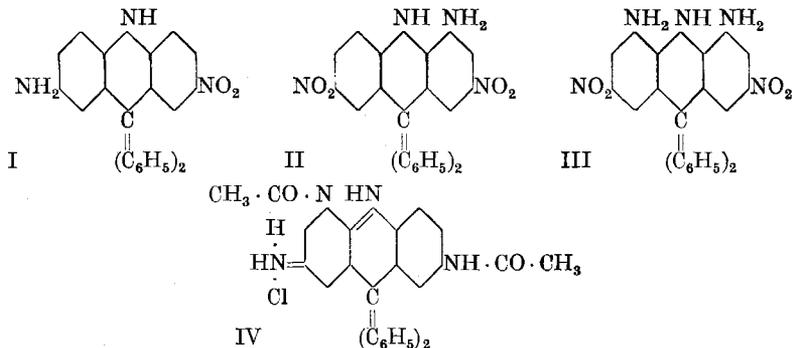
¹⁾ Vergleiche hierzu die Tabellen B. 37, 2613, 3581, 3582 (1904).

Über einige neue Derivate des Diphenyl-carbazins.
 IX. Mitteilung über farbige Derivate des Tetraphenyl-methans
 von F. Kehrmann, Peter Tschudi und Jean Tschui.

(20. I. 26.)

Wenn man die früher beschriebenen Di- und Poly-nitro-derivate des Diphenyl-carbazins mit zur vollständigen Reduktion der Nitrogruppen unzureichenden Mengen Stannochlorid, oder besser, mit Schwefelalkalien behandelt, so erhält man verschiedene Nitroaminokörper, von denen wir bisher die folgenden isolieren und analysieren konnten.

2-Amino-7-nitro-carbazin (F. I).



0,55 gr 2,7-Dinitro-carbazin¹⁾ wurden in Alkohol gelöst, 10 Minuten lang Ammoniakgas eingeleitet, wodurch sich die Lösung rot färbt, und hierauf mit Schwefelwasserstoff gesättigt. Die braungelb gewordene Lösung wurde nun mit Natronlauge bis zur Blaufärbung versetzt, etwas mit Wasser verdünnt und über Nacht stehen gelassen, wonach sich eine reichliche Krystallisation, 0,4 gr, schwach metallglänzender, fast schwarzer Nadeln ausgeschieden hatte, welche aus einer Mischung von Alkohol und Benzol umkrystallisiert wurden. So wurden grünlich glänzende Nadeln erhalten, die zerrieben ein rotes Pulver lieferten und sich bei 270° zu zersetzen anfangen, ohne vorher zu schmelzen. In Wasser unlöslich, schwerlöslich mit orangefarbener Farbe in Alkohol, auf Zusatz von Natronlauge so gut wie keine Änderung, hingegen auf Zusatz von etwas verdünnter Mineralsäure hell grünlichgelb. Konzentrierte Schwefelsäure löst im ersten Moment weinrot, dann unter Zersetzung schnell gelbbraun. Wurde zur Analyse bei 110° getrocknet.

C₂₅H₁₉O₂N₃ Ber. C 76,34; H 4,83%
 Gef. „ 76,76; „ 5,18%

¹⁾ Helv. 2, 315 (1919).

4-Amino-2,7-dinitro-carbazin. (F. II.)

2,4,7-Trinitro-carbazin¹⁾ wurde fein gepulvert, in Alkohol suspendiert und zuerst mit Ammoniakgas und dann mit Schwefelwasserstoffgas gesättigt. Wenn nicht alles gelöst ist, wird nochmals mit Ammoniak und Schwefelwasserstoff behandelt, bis das Ungelöste verschwunden ist. Setzt man nun vorsichtig Wasser zu, so krystallisiert das Reaktionsprodukt in ziegelroten bis dunkelroten Nadeln aus. Sie wurden abfiltriert und aus einer Mischung von wenig Alkohol und viel Benzol umkrystallisiert. Rote glänzende Nadeln, in Wasser unlöslich, leicht löslich mit orangegelber Farbe schon in kaltem Alkohol, schwer in Benzol. Die roten Krystalle verlieren beim Trocknen bei 100° ihren Glanz, werden orangefarbig, beim Liegen an der Luft bei gewöhnlicher Temperatur wieder rot. Sie scheinen Krystallwasser oder -alkohol zu enthalten. Mit alkoholischer Natronlauge entsteht eine intensiv grünblaue Natriumverbindung von derselben Farbe, wie die Natriumverbindung des 2,7-Dinitro-carbazins. Dieses Verhalten beweist, dass die in 4 stehende Nitrogruppe des Trinitro-carbazins in die Aminogruppe verwandelt worden ist. Zur Analyse wurden die gepulverten Krystalle bei 105° getrocknet.

$C_{26}H_{18}O_4N_4$ Ber. C 68,49 H 4,11 N 12,79%
 Gef. „ 67,86 „ 4,22 „ 12,34%

Die Lösung in konzentrierter Schwefelsäure ist gelblichrot und wird auf Wasserzusatz citronengelb.

Behandelt man den Körper mit Natronlauge und Schwefelwasserstoff, so entsteht durch nochmalige Reduktion einer Nitrogruppe ein metallisch-grün glänzende Krystalle bildendes Nitrodiaminoderivat, welches noch nicht analysiert worden ist.

2,7-Dinitro-4,5-diamino-diphenyl-carbazin. (F. III.)

2,4,5,7-Tetranitro-diphenyl-carbazin¹⁾ wurde in Alkohol suspendiert und mit Ammoniak gesättigt. Die fuchsinrote Lösung wird dann mit Schwefelwasserstoff reduziert, wobei schliesslich alles mit brauner Farbe in Lösung geht. Durch Ausfällen mit Wasser und Umkrystallisieren aus Alkohol erhielt man dunkelrotbraune Nadelchen, welche in Wasser unlöslich sind. Die goldgelbe alkoholische Lösung wird mit Natronlauge intensiv grünblau, mit verdünnter Mineralsäure hingegen citronengelb. Der Körper gleicht hiernach weitgehend dem vorhergehend beschriebenen Monaminoderivat und besitzt wegen seiner Reaktion mit alkoholischen Laugen bestimmt die obige Konstitution. Er beginnt sich bei 250° zu zersetzen. Konz. Schwefelsäure löst goldgelb, auf Wasserzusatz citronengelb. Die Analyse der bei 105° getrockneten Krystalle ergab:

$C_{25}H_{19}O_4N_5$ Ber. C 66,22 H 4,19 N 15,45%
 Gef. „ 65,77 „ 4,24 „ 14,74%

¹⁾ Helv. 2, 315 (1919).

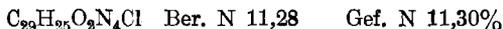
Auch dieser Körper verwandelt sich durch weitere Reduktion mit Schwefelnatrium in ein neues Produkt, wahrscheinlich ein Triamino-mononitro-carbazin um, welches noch zu untersuchen bleibt.

Das Hexanitro-diphenyl-carbazim¹⁾ kann ebenfalls partiell reduziert werden, jedoch ist die Reindarstellung der erhaltenen Substanzen noch nicht durchgeführt worden.

Einwirkung von Essigsäure-anhydrid auf die Amino-carbazine.
(Mit Jean Tschui.)

Bisher haben wir nur die Acetylierung des Diamino-carbazims²⁾ näher untersucht. Lässt man auf dessen Chlorhydrat bei Zimmertemperatur Essigsäure-anhydrid einwirken, so entstehen der Reihe nach drei Derivate. Die zuerst entstehende Verbindung krystallisiert alsbald in grünlänzenden Krystallen, welche aber sehr schnell wieder in Lösung gehen, indem sie weiter verändert werden. Sie sind wahrscheinlich ein Monacetylderivat. Bei Gegenwart von Zinkchlorid ist auch das schnell entstehende Diacetylderivat nicht beständig, sondern wird weiter acetyliert.

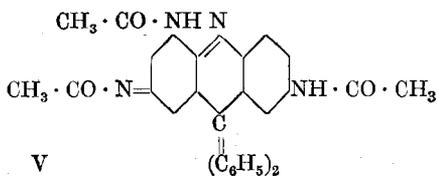
Zur Darstellung des Diacetylderivats lässt man fein gepulvertes Chlorhydrat des Diamino-carbazins mit der nötigen Menge Essigsäure-anhydrid bei Zimmertemperatur 12 Stunden stehen, wobei man eine rotbraune Lösung erhält. Man erwärmt nun einige Zeit nach Zugabe der zehnfachen Menge Wasser auf dem siedenden Wasserbade, kühlt ab, saugt den Niederschlag ab und krystallisiert ihn aus heissem Wasser, dem man einen Tropfen Salzsäure zugesetzt hat, um. Man erhält so dunkelschokoladebraune Nadeln des Chlorhydrats (F. IV), in Wasser und Alkohol mit rotbrauner Farbe löslich. Die Lösung schmeckt deutlich bitter. Ammoniak fällt die Base in orangefarbenen Flocken, die sich in Äther orangegelb lösen. Die Analyse des bei 110—120° getrockneten Chlorhydrats ergab



Die Lösung in konzentrierter Schwefelsäure ist bordeauxrot und wird mit Wasser orangefarben.

Triacetylderivat des Diamino-carbazims. (F. V.)

0,5 gr Diamino-carbazim wurden in 10 cm³ Essigsäure-anhydrid unter Zusatz von etwas wasserfreiem Zinkchlorid bei Zimmertemperatur gelöst. Die zuerst braunrote Lösung wird nach 12-stündigem Stehen ponceaufarben. Dann wird nach Zusatz der mehrfachen Wassermenge erwärmt, bis das Essigsäure-anhydrid zersetzt ist, und nach dem Verdünnen mit viel Wasser und etwas Natriumacetat mit Benzol ausgeschüttelt. Die



¹⁾ l. c.

²⁾ Helv. 2, 379 (1919).

Benzollösung schüttelt man einigemal mit Wasser, trocknet mit wasserfreiem Natriumsulfat und engt ein. Man erhält so bräunlichgelbe Kryställchen, in Wasser unlöslich, leicht in Alkohol mit goldgelber, weniger in Benzol mit citronengelber Farbe. Wurde zur Analyse bei 110° getrocknet.

$C_{31}H_{26}O_3N_4$ Ber. N 11,15 Gef. N 11,14%

Mit kalter verdünnter Mineralsäure entstehen schön ponceaurote Salze, die durch reines Wasser zum Teil hydrolysiert werden. Die Lösung in konzentrierter Schwefelsäure ist violettrot, etwas trüb und wird auf Wasserzusatz ponceaurot.

Lausanne, Organ. Laboratorium der Universität,
3. Januar 1926.

Zur Kenntnis des Kohlenstoffringes I. Über die Konstitution des Zibetons

von L. Ruzicka.

(25. VII. 24.)¹⁾

Die moschusartig riechenden, dem Tierreiche entstammenden Stoffe Ambra, Moschus und Zibet fanden schon frühzeitig Verwendung im gewöhnlichen Leben. Zu einer Zeit, wo nicht einmal noch über die Bruttoformel der riechenden Prinzipien dieser Stoffe etwas Zuverlässiges bekannt war, entdeckte *A. Baur*²⁾ in gewissen mehrfach nitrierten Benzolderivaten eine chemisch wohldefinierte Körperklasse, die einen moschusartigen Geruch aufweist. Einzelne Vertreter dieser sogen. „künstlichen Moschusriechstoffe“ finden in grossen Mengen zur Herstellung von Riechstoffkompositionen praktische Verwertung.

Die später einsetzende chemische Untersuchung der erwähnten Naturprodukte zeigte, dass die natürlichen und künstlichen Moschusriechstoffe grundverschiedenen Körperklassen angehören. Übrigens ist auch die Geruchsnuance beider Gruppen sehr verschieden, wovon schon der starke Bewertungsunterschied ein deutliches Zeugnis ablegt³⁾.

Durch die Untersuchung des Moschus von *H. Wahlbaum*⁴⁾ wurde bekannt, dass der ca. 1% betragende Geruchsträger ein Keton der

¹⁾ Datum der Hinterlegung als versiegeltes Schreiben; von der Redaktion eröffnet auf Wunsch des Verfassers 26. I. 26.

²⁾ B. 16, 2559 (1883) und spätere Publikationen und Patente.

³⁾ Während die besten Sorten des „künstlichen Moschus“ pro Kilo weniger als hundert Franken kosten, berechnet sich der Preis von 1 Kilo des Muscons und des Zibetons (aus dem Preise von bestem Moschus und Zibet) zu etwa 300,000 bezw. 15,000 Franken.

⁴⁾ Ber. *Schimmel & Co.*, 1906, I. 98; J. pr. [2] 73, 488 (1906); DRP. 198 660.

wahrscheinlichen Formel $C_{16}H_{30}O$ (event. $C_{15}H_{28}O$) darstellt. Eine eingehendere Untersuchung dieses Körpers ist bisher in der Literatur nicht beschrieben, man kann nur aus der von *Wahlbaum* bestimmten Molekularrefraktion folgern, dass das Muscon gesättigt und somit monocyclisch sein muss.

Noch dürftiger sind unsere Kenntnisse über das Zibeton, das von *E. Sack*¹⁾ isolierte riechende Prinzip des Zibets. Ausser der Bruttoformel $C_{17}H_{30}O$ und der aus der Bildung eines Semicarbazons und Oxims gefolgerten Ketonnatur ist über die Konstitution des Zibetons nichts bekannt. Erwähnenswert ist nur die von *Sack* betonte Beständigkeit desselben gegen starkes Alkali in der Hitze.

Von der Erwägung ausgehend, dass das Muscon und das Zibeton wohl nahe verwandte Verbindungen seien, schien es mir aus verschiedenen Gründen zweckmässig, Versuche zur Konstitutionsaufklärung dieser Körpergruppe auf eine gründliche Untersuchung des Zibetons zu basieren. Letzteres ist nicht nur wesentlich billiger, sondern bietet als ungesättigter Körper (vgl. darüber unten) eher die Möglichkeit, zu gut definierten einfachen Abbauprodukten zu gelangen.

Zunächst wurde die Isolierungsmethode des Zibetons aus dem Zibet etwas verbessert. *E. Sack* verseift das Zibet mit alkoholischem Kali und zieht den nach der Aufarbeitung erhaltenen neutralen Anteil mit Alkohol aus. Er erhielt so 10—15% des Zibets in Form einer braunschwarzen syrupösen Masse, woraus sich das Zibeton-semicarbazon gewinnen lässt. Ein farbloses und an Zibeton reicheres Rohprodukt konnte nun gewonnen werden, wenn man das Zibet entweder vor oder nach der alkalischen Verseifung im Hochvakuum destilliert. Für die Verarbeitung grösserer Mengen ist es vorzuziehen, das Zibet zuerst zu verseifen und dann die neutralen Anteile zu destillieren, wobei man ca. 6—8% eines bei 80—200° (1,5 mm) siedenden farblosen Produkts erhält, das mit steigendem Siedepunkt zähflüssiger wird und wovon die höchsten Anteile direkt erstarren. Aus allen diesen Fraktionen wurde getrennt die Semicarbazongewinnung versucht: es zeigen nur die mittleren zwischen etwa 130 und 170° (1,5 mm) siedenden Anteile eine Semicarbazonbildung und zwar wurde aus allen das gleiche Produkt erhalten. Das Zibeton verteilt sich nur infolge der Beimengung ähnlich siedender, bisher nicht näher untersuchter Verbindungen auf ein grösseres Siedeintervall. Nach der Entfernung des Ketons aus dem Rohprodukt zeigt letzteres keinen Zibetgeruch mehr. Das Zibeton ist also der einzige deutlich moschusartig riechende Bestandteil des Zibet.

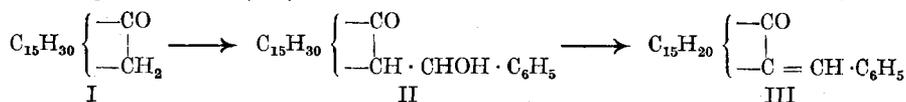
Die Eigenschaften des Zibetons stimmen mit den Angaben von *E. Sack* gut überein. Das Zibeton-semicarbazon schmilzt bei 185 bis 186° und lässt sich durch Erwärmen mit konzentrierter Oxalsäure-

¹⁾ Ch. Z. 39, 538 (1915); DRP. 279 313 (1912).

lösung glatt spalten. Das so erhaltene reine Zibeton ist eine campherähnlich aussehende, bei 31° schmelzende Masse, die im Hochvakuum bei 145° (0,5 mm) siedet. Es ist im Zibet in einer Menge von 2,5—3,5% enthalten. In konzentrierter Form macht sich neben dem moschusartigen Geruch auch noch stark eine zedernholzähnliche Nuance geltend, während bei stärkerer Verdünnung der erstere Geruch stark hervortritt.

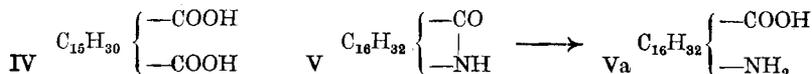
Um zu sehen, ob die Einwirkung des Alkalis bei der Isolierung nicht etwa eine Isomerisierung des ursprünglichen Ketons zur Folge hat, wurde eine Probe des Zibetons ohne Anwendung von Alkali hergestellt; es zeigte aber die gleichen physikalischen Daten (besonders Smp. des Semicarbazons und p-Nitro-phenylhydrazons) wie das mit starkem Alkali behandelte Produkt. Ebenso gibt auch das aus dem Semicarbazon regenerierte Zibeton wieder das gleichschmelzende Semicarbazon und p-Nitro-phenylhydrazon, woraus also folgt, dass auch die Beständigkeit des Zibetons gegen Säuren beträchtlich ist.

Das Zibeton verhält sich gegen Brom und Kaliumpermanganat als ungesättigt und auch die Molekularrefraktion weist auf das Vorliegen einer Kohlenstoffdoppelbindung in der Molekel hin. Demzufolge liess sich daraus durch Hydrierung nach *Paal-Skita* ein Dihydroderivat $C_{17}H_{32}O$ gewinnen, das bei 63° schmilzt und noch praktisch den gleichen Geruch wie das ungesättigte Keton aufweist. Das Zibeton gehört also zu der Gruppe von Riechstoffen, wo die Doppelbindung keinen wesentlichen Einfluss (im Gegensatz z. B. zu den Verhältnissen bei den Veilchenriechstoffen) auf den Geruch ausübt. Das Dihydrozibeton (I) liess sich mit einer Molekel Benzaldehyd zum Ketonalkohol (II) kondensieren, woraus durch Wasserabspaltung die Benzylidenverbindung entstand (III):



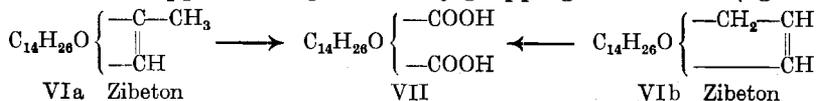
Es folgt daraus, dass der Ketogruppe des Zibetons mindestens eine Methylengruppe benachbart sein muss.

Weiter konnte durch zwei Umsetzungen des Dihydrozibetons nachgewiesen werden, dass die Ketogruppe im Ringe sitzen muss. Bei der Oxydation des Ketons mit Chromsäure in Eisessig entsteht eine Dicarbonsäure $C_{17}H_{32}O_4$ (IV) mit der gleichen Kohlenstoffzahl wie das Keton. Ausserdem liefert das bei der *Beckmann'schen* Umlagerung des Dihydrozibeton-oxims entstandene Isoxim (V) bei der Verseifung eine Aminosäure $C_{17}H_{35}O_2N$ (Va), die als



Chlorhydrat analysiert wurde.

Ebenso wurde auch die relative Lage der Kohlenstoffdoppelbindung in der Molekel des Zibetons bestimmt. Da mit Hilfe der Ozonisation kein wohldefinierter Körper zu erhalten war¹⁾, wurde das Zibeton mit Kaliumpermanganat in der Kälte oxydiert, wobei eine Keto-dicarbonensäure $C_{16}H_{28}O_5$ entstand (VII). Es ergibt sich daraus eindeutig auch für die Kohlenstoffdoppelbindung eine cyclische Lage. Unbestimmt bleibt noch, ob das abgespaltene Kohlenstoffatom an der Doppelbindung als Methylgruppe gebunden ist (vgl. VIa)



oder aber dem Ringe angehört (vgl. VIb). Es wurde anfangs die näherliegende Annahme in der ersten Richtung (VIa) gemacht; erst spätere Ergebnisse zeigten die Richtigkeit der Formel VIb an.

Die bisher beschriebene Untersuchung des Zibetons war ausserordentlich gefördert durch die Tatsache, dass alle Abbauprodukte in gut krystallisierter Form auftreten und man sich durch fraktionierte Krystallisationsversuche leicht von der Einheitlichkeit derselben überzeugen konnte. Aus dem geschilderten Ergebnis — cyclische Lage sowohl der Ketogruppe wie auch der Kohlenstoffdoppelbindung — war klar der weitere Weg der Konstitutionsaufklärung vorgezeichnet. Es musste die Molekel zugleich an der Kohlenstoffdoppelbindung und an der Ketogruppe aufgespalten werden, um dann die so erhaltenen kleineren Spaltstücke einer eingehenderen Untersuchung unterziehen zu können. Diese Arbeitsrichtung war — so einfach sich auch das schliessliche Ergebnis herausstellte — mit zwei Schwierigkeiten verbunden. Da die Kohlenstoffdoppelbindung und die Ketogruppe des Zibetons an zwei entgegengesetzten Stellen der Molekel sitzen, wird dieselbe bei der Oxydation in zwei annähernd gleich grosse Spaltstücke getrennt, deren Reindarstellung infolge ähnlicher Eigenschaften und der kleinen verarbeiteten Mengen nur mühsam gelang. Ein noch grösseres Hindernis auf diesem Wege bildete allerdings der Umstand, dass das Zibeton den ersten Vertreter einer neuen, bisher ganz unbekanntenen Gruppe organischer Verbindungen darstellt und seine Eigenschaften (im Zusammenhange mit der Konstitution) mit der landläufigen *Baeyer*'schen Spannungstheorie im direkten Widerspruche stehen.

Mit dem Hinweis auf die im experimentellen Teil genau beschriebenen Arbeitsmethoden, deren genaue Einhaltung zum Teil als direkte Bedingung für das erhaltene Resultat zu betrachten ist²⁾, möchte ich hier nur kurz die bei den verschiedenen Oxydationsoperationen gewonnenen Spaltstücke des Zibetons aufführen.

¹⁾ Vielleicht würde es bei Verarbeitung grösser Mengen des Ketons gelingen, hiebei zu reinen Abbauprodukten zu kommen.

²⁾ Wesentlich ist die fraktionierte Destillation der Ester verbunden mit der fraktionierten Krystallisation der Säuren aus Wasser und Essigester.

Bei der energischeren Oxydation der Keto-dicarbonsäure VII mit Kaliumpermanganat wurden Bernsteinsäure, Adipinsäure und Korksäure erhalten, und zwar letztere in weit überwiegender Menge. Schon dieses Ergebnis machte es klar, dass im Zibeton ein Kohlenstoffring von bisher unbekannter Grösse vorliegt.

Da die lange Einwirkung des Kaliumpermanganats eine zu weitgehende Zertrümmerung des Kohlenstoffgerüsts des Zibetons zur Folge haben könnte, so wurde in einem weiteren Versuche die Spaltung der Keto-dicarbonsäure VII an der Ketogruppe durch Bromlauge durchgeführt. Dieser Abbau geht wesentlich rascher vor sich und lieferte auch zum Teil grössere Spaltstücke als die alleinige Anwendung von Kaliumpermanganat. Es entstand so wieder Korksäure als Hauptprodukt und daneben wurde noch Bernsteinsäure, Pimelinsäure und Azelainsäure isoliert.

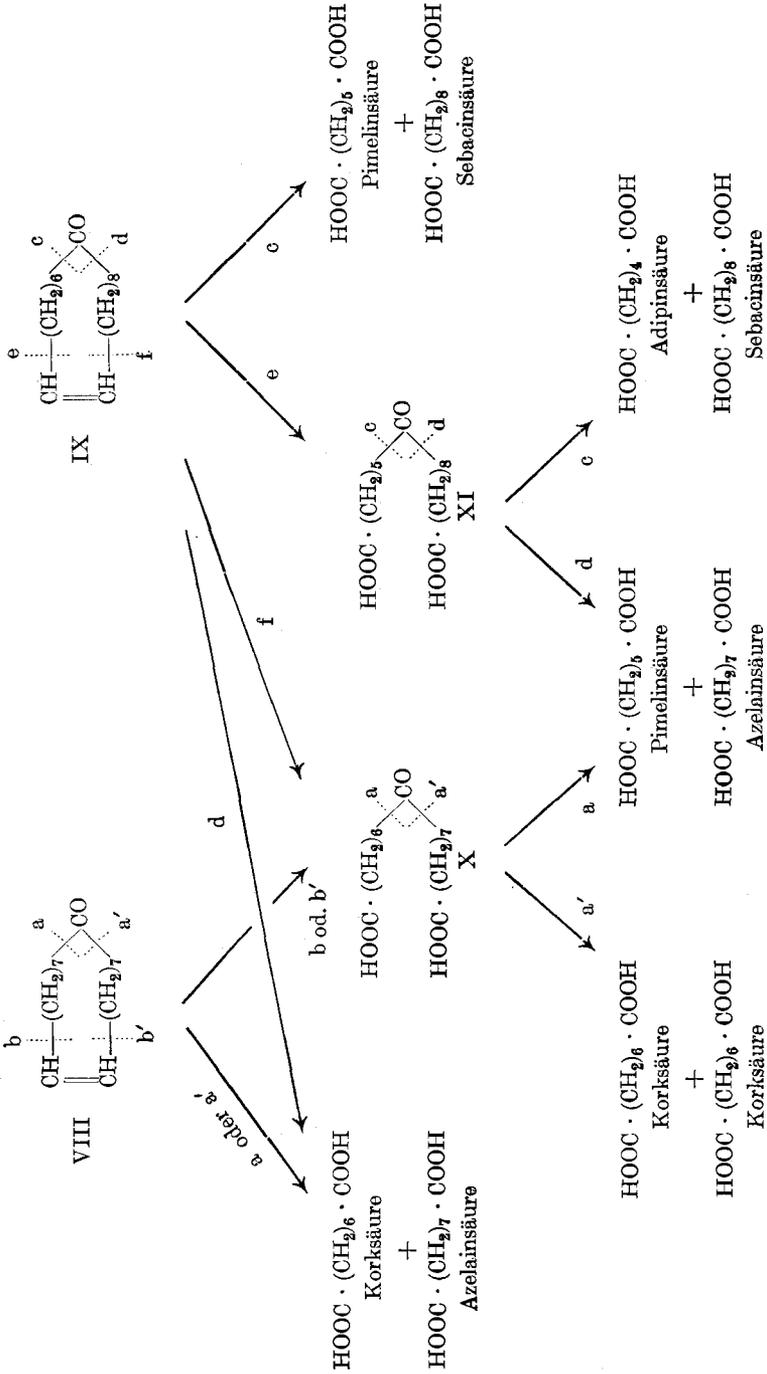
Schliesslich wurde auch das Spaltprodukt des Zibeton-ozonids, das wie schon erwähnt nicht in reiner Form gewonnen werden konnte, mit Bromlauge weiter oxydiert und dabei auch über die Hälfte der Molekel als Korksäure, und ausserdem noch Azelainsäure erhalten.

Da alle diese Säuren verhältnismässig leicht in analysenreiner Form und von richtigem Schmelzpunkt gewonnen werden konnten und für das Vorliegen irgendwelcher anderer Spaltstücke nicht der geringste Anhaltspunkt bemerkbar war, so wurde aus dem Ergebnis des oxydativen Abbaus die Schlussfolgerung gezogen, dass die Kohlenstoffatome nach den Formeln VIa oder b sämtlich als Ringglieder auftreten und im Zibeton ein sechzehn- oder siebzehngliedriger Ring vorliegt, mit einer Lagerung der Kohlenstoffdoppelbindung und der Ketogruppe an den entgegengesetzten Stellen des Ringes. Um zwischen diesen beiden Kohlenstoffgerüsten VIa und b entscheiden zu können, wurde die bei der Oxydation des Dihydro-zibetons mit Chromsäure erhaltene Dicarbonsäure IV weiter untersucht. Dieselbe erwies sich als identisch mit der noch unbekannt normalen Pentadecan-1,15-dicarbonsäure, deren Synthese in einer späteren Arbeit beschrieben wird¹⁾. Auch die krystallisierten Methylester der beiden Säuren waren identisch. Es muss also im Zibeton der ungesättigte Cyclo-heptadecanring enthalten sein²⁾.

Es bleibt nun noch die Aufgabe übrig, die gegenseitige Lagerung der Ketogruppe und der Kohlenstoffdoppelbindung genauer zu bestimmen. Die Formel VIb des Zibetons liesse sich auf Grund der Oxydationsergebnisse im Sinne der Formel VIII und vielleicht auch der Formel IX auflösen. Zur Verwerfung der letzteren führte einmal die Tatsache, dass sich die daraus bei der Oxydation zu erwartende Sebacin-

¹⁾ Vgl. *Ph. Chait*, *Helv.* **9**, S. 264 (1926).

²⁾ Die für Dihydro-zibeton gefolgerte Konstitution des Cyclo-heptadecanons konnte auch durch Synthese bestätigt werden (vgl. eine spätere Abhandlung).



säure nie nachweisen liess, und dann kann auch das Überwiegen der Korksäure unter den Spaltprodukten aller Oxydationsversuche nur aus der Formel VIII gut erklärt werden. Ein Blick auf die Tabelle der Seite 235 illustriert das Gesagte genügend. Der Keto-dicarbonssäure VII muss also die Formel X zukommen.

Die Oxydation des Zibetons mit Kaliumpermanganat geht also zunächst so vor sich, dass nach Sprengung der Doppelbindung ein Kohlenstoffatom des Ringes abgetrennt wird. Diese Erscheinung findet ihre Analogie in der auch sonst oft beobachteten Tatsache, dass bei der Oxydation von aliphatischen Verbindungen mit ungeradzahligem Kohlenstoffkette überaus leicht, besonders bei der Behandlung mit Kaliumpermanganat, Körper mit geradzahligem Kohlenstoffkette entstehen¹⁾. So ist es auch erklärlich, warum bei der Oxydation des Zibetons mit Kaliumpermanganat nur Dicarbonssäuren mit geradzahligem Kette erhalten wurden und die Spaltstücke mit ungeradzahligem Kohlenstoffkette (Pimelinsäure und Azelainsäure) sich nur beim Abbau mit Bromlauge fassen liessen.

Die Formel des Zibetons ist zunächst aus biologischem Grunde von Interesse, da sich dasselbe als einfaches Umwandlungsprodukt der Ölsäure erweist:



Da man ferner synthetisch bisher nur höchstens neungliedrige²⁾ Kohlenstoffringe herstellen konnte und in der Natur, wenn man von den bicyclischen heterocyclischen Systemen des Tropins und Pseudopelletierins mit einem Kohlenstoffsieben- bzw. achtring absieht, keine höhergliedrigen monocyclischen Kohlenstoffringe als der Sechsering aufgefunden wurden, so nimmt das Zibeton vorläufig eine vollständig isolierte Stellung im System der organischen Chemie ein. Die sich aus dieser Erkenntnis von selbst aufdrängenden Aufgaben wurden in verschiedener Richtung in Bearbeitung genommen, und ich möchte mir die Verfolgung dieser Arbeiten zunächst vorbehalten. Es wurde insbesondere die Lücke zwischen den bekannten Kohlenstoffringen und dem Zibeton ausgefüllt durch die Synthese dazwischenliegender Ring-systeme und dann auch die Konstitutionsaufklärung des Muscons auf Grund der eingangs geschilderten Arbeitshypothese erfolgreich in Angriff genommen. Auf den Zusammenhang der ganzen Ergebnisse mit der *Baeyer'schen* Spannungstheorie wird in einer anderen Abhandlung eingegangen.

¹⁾ Vgl. darüber z. B. *Challenor* und *Thorpe*, Soc. **123**, 2480 (1923).

²⁾ Ausserdem ist die Konstitution der synthetischen vermeintlichen Cyclononanderivate noch unsicher. Vergl. darüber eine spätere Mitteilung.

Experimenteller Teil.

Direkte Destillation des Zibets.

Zur Anwendung bei dieser Untersuchung kam von der Firma *P. Samuelson & Co.* in London bezogenes Handelszibet, das in Büffelhörnern in Portionen zu etwa $\frac{3}{4}$ —1 Kilo aus Abessinien importiert wird, wo man es gewerbsmässig von zu diesem Zwecke gezüchteten Zibetkatzen gewinnt¹⁾. Das nicht ganz homogene, gelblich braune, salbenartige Produkt enthielt durchschnittlich 5—10% Wasser, ist mit Katzenhaaren durchmischt und besitzt einen wenig angenehmen Geruch, der aus Skatol- und typischem Ziegengeruch zusammengesetzt erscheint. Erst beim Verdünnen tritt der Geruch des Zibetons deutlicher zum Vorschein.

Das Zibet wurde in Portionen von 100 gr aus einem *Claisen-*kolben im Hochvakuum destilliert, wobei auch nach Entfernung des Wassers während der ganzen Destillation ein lästiges Stossen und Schäumen auftritt, das am besten durch oftmaliges Schütteln des Kolbens gemässigt werden kann. Es gehen dabei ca. 40 gr einer bei 80—200° (1,5 mm) siedenden, schwach gelben Masse über, deren erste Anteile aus Skatol bestehen und die mit zunehmendem Siedepunkte immer zähflüssiger wird, so dass die letzte Hälfte zu einer fettähnlichen Masse erstarrt. Dieses Produkt wurde durch nochmaliges Destillieren im Hochvakuum (0,3 mm) in folgende Fraktionen zerlegt:

1. 70—130° 6,5 gr farbloses dickflüssiges Öl, skatolhaltig;
2. 130—170° 16 gr fast farbloses, teilweise erstarrendes zähflüssiges Öl;
3. 170—200° 15 gr schwach gelbliche, fettähnlich erstarrende Masse.

Alle Fraktionen sowie der Destillationsrückstand besitzen verschiedene Nuancen des unangenehmen Ziegengeruchs. Die Hauptmenge derselben besteht aus Fettsäuren und Fettsäure-estern. Zur Anreicherung des Zibetons wurden die einzelnen Fraktionen mit überschüssigem 10-proz. alkoholischen Kali mehrere Stunden gekocht, der Alkohol teilweise abdestilliert und dann durch Eingiessen des Rückstands in Wasser und Ausziehen mit Äther aufgearbeitet. Die Abtrennung der ätherischen Schicht tritt jeweils infolge Emulsionsbildung erst nach einigem Stehen ein. Als ätherlösliches neutrales Verseifungsprodukt wurden aus Fraktion 1. = 0,3 gr, aus Fraktion 2. = 4,0 gr und aus Fraktion 3. = 2,5 gr erhalten. Das gesamte Produkt wurde bei 0,5 mm destilliert, wobei es fast vollständig zwischen 140—160° als farbloses, dickflüssiges Öl übergeht, von dem nur die letzten Tropfen erstarren. Das Destillat wurde in der üblichen Weise

¹⁾ Vgl. Ber. *Schimmel & Co.*, 1911, II. 114.

in methylalkoholischer Lösung ins Semicarbazon verwandelt, das sich fast momentan bildet und in ziemlich schwer löslichen Blättchen abscheidet. Dieselben wurden abfiltriert, mit wenig Alkohol gewaschen und betragen dann lufttrocken ca. 4 gr. Die Mutterlauge von der Semicarbazonherstellung scheidet beim Verdunsten eine ölige Masse ab, aus der sich beim Versetzen mit Petroläther noch geringe Mengen unreinen Semicarbazons gewinnen lassen, die durch Umkrystallisieren gereinigt werden können. Der Smp. des einmal aus Methylalkohol umkrystallisierten Semicarbazons liegt bei ca. 182°.

Die durchschnittliche Ausbeute an reinem Zibeton, das nach dem unten beschriebenen Verfahren aus dem Semicarbazon vom Smp. 182° gewonnen werden kann, beträgt 2,5—3,5% des angewandten Zibets.

Gewinnung des Zibetons durch Verseifung des Zibets.

(Mitbearbeitet von A. Roethlisberger.)

Dieses Verfahren ist bei Verarbeitung grösserer Mengen Zibet einfacher als das obige. 2 Kilo Zibet wurden mit einer Lösung von 1 Kilo Kaliumhydroxyd in 5 Liter Alkohol 8 Stunden am Dampfbade erhitzt. Die Lösung wurde in 25 Liter Wasser gegossen und sechsmal mit Äther ausgeschüttelt. Die 8 Liter betragende ätherische Lösung wurde mit einer Lösung von 5 Kilo krystallisierten Calciumchlorid in 3 Liter Wasser 2 Tage geschüttelt, wodurch die im Äther gelösten fettsauren Natriumsalze in gleichfalls ätherlösliche Calciumsalze umgewandelt werden. Nach der Abtrennung der wässrigen Schicht wurde die ätherische Lösung verdampft und der Rückstand achtmal mit Methylalkohol ausgezogen. Es wurde jeweils mit Methylalkohol 1 Stunde gekocht und nach dem Erkalten abdekantiert. Der ungelöste feste bröcklige Anteil besteht aus fettsauren Calciumsalzen. Die methylalkoholische Lösung wurde am Dampfbade vom Alkohol befreit und der Rückstand in Äther aufgenommen. Nach dem Trocknen mit Natriumsulfat und Verdampfen des Äthers destillierte man das Produkt im Hochvakuum. Neben einem geringen Vorlauf (= ca. 20 gr) erhielt man so 220 gr einer bei 140—180° (0,3 mm) siedenden dickflüssigen Fraktion, die teilweise erstarrt. Man überzeugte sich zunächst durch längeres Kochen eines kleinen Anteils mit alkoholischem Kali, dass das Produkt keine verseifbaren Anteile mehr enthält. Durch nochmaliges Destillieren bei 0,5 mm wurden folgende Fraktionen erhalten:

- | | | | |
|----|----------|--------|----------------------------|
| 1. | 140—145° | 105 gr | farbloses dickflüssiges Öl |
| 2. | 145—150° | 50 gr | „ „ „ |
| 3. | 150—160° | 14 gr | „ sehr dickflüssiges Öl |

Jede dieser Fraktionen wurde ins Semicarbazon verwandelt, wobei folgendermassen vorgegangen wurde. 105 gr der Fraktion 1 wurde

in 1,3 Liter acetonfreien Methylalkohols gelöst und dazu unter Umschütteln allmählich 420 cm³ einer Semicarbazid-acetatlösung zugefügt, die 100 gr Semicarbazid enthielt. Das Semicarbazon beginnt schon nach dem Zusatz eines Bruchteils obiger Semicarbazidlösung auszufallen und wird nach mehrstündigem Stehen abgenutscht. Aus allen Fraktionen wurde insgesamt ca. 80 gr des aus Methylalkohol umkrystallisierten, bei 182° schmelzenden Semicarbazons erhalten. Die Ausbeute ist also annähernd die gleiche wie bei dem im vorigen Abschnitt beschriebenen Verfahren.

Es sei noch erwähnt, dass auch beim getrennten Verarbeiten der höher siedenden Anteile das gleiche Semicarbazon erhalten wird wie aus den tiefer siedenden.

Reindarstellung des Zibetons.

Das einmal umkrystallisierte Zibeton-semicarbazon schmilzt nach nochmaligem Umlösen aus dem gleichen Lösungsmittel bei 185—186° und ändert bei weiterem Umkrystallisieren den Smp. nicht. Die farblosen, glänzenden Blättchen wurden analysiert.

0,1005 gr Subst. gaben 0,2593 gr CO₂ und 0,0994 gr H₂O

0,1241 gr Subst. gaben 15,6 cm³ N₂ (21°, 727 mm)

C₁₈H₃₃ON₃ Ber. C 70,31 H 10,82 N 13,67%

Gef. „ 70,41 „ 11,07 „ 13,96%

Zur Isolierung des Zibetons wurden z. B. bei einem Versuch 6,2 gr analysenreinen geruchlosen Semicarbazons mit einer Lösung von 20 gr krystallisierter Oxalsäure in 50 cm³ Wasser mehrere Stunden am kochenden Wasserbade unter oftmaligem Umschütteln erwärmt. Das Semicarbazon geht dabei nur allmählich in das in der Wärme flüssige Keton über. Dieses wurde in Äther aufgenommen und mit Natronlauge geschüttelt. Das nach dem Verdampfen des Äthers erhaltene Öl ist stickstofffrei und löst sich völlig in tief siedendem Petroläther. Das ganze Produkt siedet bei 158—160° (2 mm) bzw. ca. 145° (0,5 mm) und erstarrt in der Vorlage bald zu einer bei 31° schmelzenden Masse von campherartigem Aussehen. Das Keton zeigt sowohl in krystallisierter Form, wie auch in konzentrierter und besonders in verdünnter Lösung den bekannten moschusähnlichen Zibeteruch, der sich auch beim Verdunsten einer stark verdünnten Lösung des Zibet, wenn auch in weniger angenehmer Nuance, bemerkbar macht. Das reine Zibet zeigt nebenbei, besonders bei längerer Einwirkung auf das Riechorgan, einen an Zedernöl erinnernden Geruch. Der Geruch des aus dem Moschus isolierten Muscons ist nicht nur angenehmer als der des Zibetons, sondern auch bei gleicher Verdünnung intensiver.

Mit Brom in Schwefelkohlenstofflösung reagiert das Zibeton momentan, ebenso auch mit wässrig alkalischer Kaliumpermanganatlösung.

$\alpha_D = 0$ (in alkoholischer Lösung)

$d_4^{37} = 0,9135$; $n_D^{37} = 1,4820$; M_D für C₁₇H₃₀O \overline{I} Ber. 78,05 Gef. 78,07

Die Molekularrefraktion stimmt also genau für ein monocyclisches einfach ungesättigtes Keton.

Zur weiteren Charakterisierung wurde das Zibeton ins p-Nitrophenylhydrazon umgewandelt, indem eine kleine Menge davon in alkoholischer Lösung mit einer wässrigen Lösung von p-Nitrophenylhydrazin-chlorhydrat versetzt wurde. Das sich rasch abscheidende Produkt schmilzt nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 125° und besteht aus gelben verfilzten Nadelchen, die sich schon nach eintägigem Stehen am Licht braun verfärben und bald ganz verschmieren. Es wurde daher auf eine Analyse verzichtet.

Isolierung des Zibetons ohne Anwendung von Alkali.

Um zu sehen, ob das ursprünglich im Zibet enthaltene Keton durch die Einwirkung von Alkali bei der beschriebenen Isolierung nicht verändert wird, wurde vom Hochvakuumdestillat des Zibets der Teil, der genau dem Sdp. des Zibetons entspricht, abgetrennt und das auch bei längerem Stehen flüssig bleibende Produkt ins Semicarbazon umgewandelt. Nach dem Umkrystallisieren aus Methylalkohol war dieses nach Smp. und Mischprobe identisch mit dem von der alkalischen Aufarbeitung herrührenden Produkt. Auch das p-Nitrophenylhydrazon war mit dem oben beschriebenen Präparat identisch. Die Konstanten waren gleichfalls unverändert:

$$d_4^{37} = 0,9137; n_D^{37} = 1,4822; M_D \text{ für } C_{17}H_{30}O \overline{I} \text{ Ber. } 78,05 \text{ Gef. } 78,08$$

Oxydation des Zibetons mit wenig Kaliumpermanganat (= etwa 5 Atome Sauerstoff).

4,5 gr Zibeton wurden durch Zusatz von 2 cm³ Benzol verflüssigt, in 100 cm³ Wasser emulgiert und dann in Portionen die 1 Atom wirk-samen Sauerstoffs entsprechenden Mengen Kaliumpermanganat (= 1,9 gr), gelöst in je 50 cm³ Wasser, zugesetzt und auf der Schüttelmaschine geschüttelt. Mit der Zugabe einer neuen Portion Kaliumpermanganats wurde jeweils zugewartet, bis Entfärbung der vorhergehenden eingetreten war. Die ersten 4 Atome Sauerstoff waren in etwa 30 Stunden verbraucht. Das fünfte Atom Sauerstoff war erst in weiteren 20 Stunden aufgenommen. Da eine erneute Zugabe von Kaliumpermanganat im Laufe eines Tages kaum angegriffen wurde, brach man die Oxydation durch Einleiten von Schwefeldioxyd in die mit Kältemischung gekühlte Lösung ab. Nach dem Zusatz von etwas verdünnter Schwefelsäure wurden die aus der farblosen Lösung abgeschiedenen Flocken in Äther aufgenommen und die wässrige Lösung einigemal mit Äther ausgezogen (das Filtrieren des schleimigen Pulvers bereitet Schwierigkeiten). Aus der wässrigen Lösung kann man durch Extrahieren mit Äther im Extraktionsapparate etwa 0,3 gr Oxalsäure gewinnen (Smp. und Mischprobe der aus Äther umkrystallisierten Substanz 100°).

Die in Wasser unlösliche Säure betrug nach dem Verdampfen des Äthers und Trocknen 4,2 gr. Durch Digerieren mit wenig Äther konnten schmierige Anteile entfernt werden und der Rest (über die Hälfte der gesamten Menge) bestand dann aus einem farblosen Krystallpulver. Da selbe wurde aus Methylalkohol fraktioniert krystallisiert und dabei in 5 Fraktionen getrennt, die alle zwischen 113° und 116° schmolzen und zwar scharf innerhalb eines Grades¹⁾. Bei langsamem Krystallisieren werden Aggregate farbloser Wäzchen erhalten. Verschiedene dieser Präparate wurden analysiert, ohne dass sich wesentliche Unterschiede in der Zusammensetzung bemerkbar gemacht hätten.

	0,1007 gr Subst. gaben 0,2369 gr CO ₂ und 0,0870 gr H ₂ O	
	0,0806 gr Subst. gaben 0,1900 gr CO ₂ und 0,0702 gr H ₂ O	
	2,990 mgr Subst. gaben 7,010 mgr CO ₂ und 2,53 mgr H ₂ O	
	3,334 mgr Subst. gaben 7,845 mgr CO ₂ und 2,92 mgr H ₂ O	
C ₁₆ H ₂₈ O ₅	Ber. C 63,96	H 9,39%
C ₁₇ H ₃₀ O ₅	„ „ 64,92	„ 9,61%
	Gef. „ 64,21; 64,33; 63,96; 64,21	„ 9,67; 9,73; 9,46; 9,80%
	0,1016 gr Subst. verbrauchen 6,45 cm ³ 0,1-n. Natronlauge	
	11,50 mgr Subst. verbrauchen 7,55 cm ³ 0,01-n. Natronlauge	
C ₁₆ H ₂₈ O ₅	Ber. Äquival.gew. 150,1	
C ₁₇ H ₃₀ O ₅	„ „ „ 157,1	
	Gef. „ „ „ 157,6; 152,7	

Die Säure ergab kein gut krystallisierendes Semicarbazon und Oxim. Es liegt hier die 7-Keto-tetradecan-1,14-dicarbonsäure vor (Formel X).

Oxydation der 7-Keto-tetradecan-1,14-dicarbonsäure mit überschüssigem Kaliumpermanganat.

3,8 gr der Säure wurden mit der berechneten Menge Natronlauge in 200 cm³ Wasser gelöst und nach Zusatz von fein gepulvertem Kaliumpermanganat auf der Schüttelmaschine geschüttelt. Die 3 Atomen wirksamen Sauerstoffs entsprechende Menge Permanganats wurde nach 10-täg. Digerieren aufgebraucht. Die Einwirkung der nächsten 2 Sauerstoffatome war nach 2 Wochen beendet und ein weiterer zweimaliger Zusatz von je 2 Atomen war jeweils nach 3 Wochen kaum aufgebraucht. Schliesslich wurde nach Zusatz von 4 Atomen Sauerstoff noch einen Monat geschüttelt, wobei kein nennenswerter Verbrauch von Permanganat mehr stattfand. Der gesamte Sauerstoffverbrauch kann auf etwas über 10 Atome geschätzt werden. Zur Aufarbeitung wurde der Braunstein und das überschüssige Permanganat mit schwefliger Säure entfärbt, mit Schwefelsäure stark angesäuert und im Extraktionsapparate erschöpfend extrahiert, wozu etwa 10-täg. Extrahieren nötig ist. Die etwas schmierige Substanz wurde nach dem Verdampfen des Äthers auf Ton gestrichen und im Vakuum bei

¹⁾ Über die Hälfte der Substanz schmolz bei 115—116°

100° getrocknet, wonach 3,7 gr eines feinkrystallinischen Pulvers erhalten wurden. Dieses Säuregemisch wurde durch Kochen mit 10-proz. methylalkoholischer Schwefelsäure verestert und die nach der üblichen Aufarbeitung erhaltenen Ester im Vakuum fraktioniert destilliert. Bei 12 mm Druck wurden folgende Anteile abgesondert:

1. 95—105°, 0,6 gr 2. 105—118°, 0,3 gr 3. 120—135°, 1,5 gr 4. 135—145°, 0,4 gr.

Der viel höher siedende Destillationsrückstand betrug 0,8 gr. Eine orientierende Analyse der Fraktion 3 deutete auf das Vorliegen fast reinen Korksäure-dimethylesters hin. Zur weiteren Untersuchung wurden die einzelnen Fraktionen durch mehrstündiges Erwärmen mit konzentrierter Salzsäure im Bombenrohre auf 130° verseift und dann in Schalen am Wasserbade vollständig zur Trockne verdampft. Sämtliche Rückstände waren nach dieser Behandlung gut krystallisiert.

Fraktion 1, deren Analyse auf Bernsteinsäure-dimethylester hinwies, ergab ein Verseifungsprodukt, das nacheinander aus Wasser, einem Aceton-Benzolgemisch und aus Essigester umkrystallisiert wurde, wobei der Smp. von 180° über 182° auf 185° stieg. Die Mischprobe mit der gleich schmelzenden Bernsteinsäure ergab Identität.

4,238 mgr Subst. gaben 6,387 mgr CO₂ und 2,02 mgr H₂O

C₄H₆O₄ Ber. C 40,7 H 5,1%

Gef. „ 41,1 „ 5,3%

Das Verseifungsprodukt der Fraktion 2 wurde in soviel Wasser heiss gelöst, dass bei mehrstündigem Stehen nur ein kleiner Teil auskrystallisierte. Dieser schmilzt unscharf bei ca. 120°. Auch Umkrystallisieren aus Essigester änderte den Smp. nicht. Die wässrige Mutterlauge, die also die Hauptmenge der Substanz enthielt, wurde nach dem Verdampfen und Trocknen aus Essigester umkrystallisiert, wonach die Säure bei 144° schmilzt. Nochmaliges Umlösen aus demselben Lösungsmittel ergab eine bei 148° scharf schmelzende Säure, die gemischt mit der gleich schmelzenden Adipinsäure keine Depression erkennen liess.

5,80 mgr Subst. gaben 10,41 mgr CO₂ und 3,37 mgr H₂O

5,18 mgr Subst. gaben 9,38 mgr CO₂ und 3,23 mgr H₂O

C₆H₁₀O₄ Ber. C 49,3 H 6,9%

Gef. „ 49,0; 49,4 „ 6,5; 7,0%

Die Krystalle aus der Fraktion 3 wurden aus Wasser umkrystallisiert. Die abgeschiedenen bei ca. 125° schmelzenden Krystalle ergeben nach einmaligem Umkrystallisieren aus Essigester ein bei 138° und nach zweimaligem ein bei 140° schmelzendes Produkt, das bei weiterem Umlösen den Smp. nicht mehr ändert und gemischt mit der gleich schmelzenden Korksäure keine Depression zeigt.

0,0835 gr Subst. gaben 0,1696 gr CO₂ und 0,0627 gr H₂O

C₈H₁₄O₄ Ber. C 55,16 H 8,10%

Gef. „ 55,43 „ 8,40%

Die wässrige Mutterlauge vom Umkrystallisieren der Fraktion 3 wurde zur Trockne verdampft und der Rückstand mehrmals aus Essig-

ester umkrystallisiert. Es wurde so noch eine geringe Menge Adipin-säure (Smp. und Mischprobe wie oben bei Fraktion 2) erhalten.

Die Krystalle aus Fraktion 4 wurden gleichfalls aus Wasser umkrystallisiert und wie bei Fraktion 3 der wasserlösliche und der aus Wasser abgeschiedene Teil nochmals aus Essigester umkrystallisiert. Aus beiden Proben wurde nach Smp. und Mischprobe nur Kork-säure erhalten.

Oxydation des Zibetons mit Kaliumpermanganat und nachher mit Bromlauge.

4,5 gr Zibeton wurden in der auf Seite 240 beschriebenen Weise mit einer 5 Atomen wirksamen Sauerstoffs entsprechenden Menge Kaliumpermanganat oxydiert und das ganze wie dort gewonnene Oxydationsprodukt aus wenig Äther umkrystallisiert, wobei sich 1,7 gr Krystalle nach dem Erkalten der Lösung abschieden und 3 gr einer halbfesten Masse durch Verdampfen der ätherischen Mutterlauge gewonnen wurden. Beide Substanzen oxydierte man weiter durch zweitägiges Schütteln mit Bromlauge, und zwar wurde die erste Substanz mit einer bei 0° hergestellten Auflösung von 15 gr Brom in 100 cm³ 15-proz. Natronlauge behandelt und die zweite mit einer solchen von 25 gr Brom in 140 cm³ Natronlauge. Beide Proben wurden aufgearbeitet durch Einleiten von Schwefeldioxyd in die auf 0° abgekühlte Lösung und Ansäuern mit Schwefelsäure. Beim erschöpfenden Extrahieren mit Äther wurden gleich aussehende, fast ganz krystallisierende Extrakte erhalten, die in beiden Fällen nach dem Digerieren mit wenig Chloroform reichliche Mengen (zusammen 1,5 gr) eines Krystallpulvers vom Smp. 135° ergaben, das sich nach einmaligem Umkrystallisieren aus Essigester nach Smp. und Mischprobe 139° als reine Kork-säure erwies.

0,1041 gr Subst. gaben 0,2102 gr CO₂ und 0,0767 gr H₂O

C₈H₁₄O₄ Ber. C 55,16 H 8,10%
 Gef. „ 55,09 „ 8,24%

Da sich aus der oben zurückbleibenden Chloroformmutterlauge durch direktes fraktioniertes Krystallisieren keine einheitliche Substanz gewinnen liess, wurde das Säuregemisch durch Kochen mit methylalkoholischer Schwefelsäure verestert und die Ester bei 12 mm zweimal fraktioniert destilliert, wonach schliesslich folgende Fraktionen erhalten wurden:

1. 80—100°, 0,2 gr 2. 110—120°, 0,4 gr 3. 120—130°, 0,5 gr 4. 130—140°, 0,5 gr
 5. 140—150°, 0,1 gr 6. 150—160°, 0,2 gr.

Alle Fraktionen wurden durch mehrstündiges Erhitzen mit konzentrierter Salzsäure im Bombenrohr auf 130° verseift und die Lösungen am Wasserbade zur Trockne verdampft. Die ausnahmslos krystallisierten Rückstände wurden dann näher untersucht.

1. Durch zweimaliges Umkrystallisieren aus Essigester erhielt man reine Bernsteinsäure von Smp. und Mischprobe 184°.

2. Daraus liess sich keine reine Substanz gewinnen; es lag nach einer Mischprobe wahrscheinlich Adipinsäure vor, die mit etwas Korksäure verunreinigt war.

3. und 4. ergaben genau das gleiche Resultat. Die Proben wurden zuerst aus Wasser umkrystallisiert. Die aus der wässrigen Lösung auskrystallisierten Substanzen konnten nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Essigester durch Smp. und Mischprobe 139° als Korksäure identifiziert werden. Die wässrigen Mutterlaugen wurden zur Trockne verdampft und der Rückstand zweimal aus Essigester umkrystallisiert. Es entstand so eine scharf bei 104° schmelzende Säure, die bei weiterem Umlösen ihren Smp. nicht mehr änderte und bei der Mischprobe mit Pimelinsäure keine Depression ergab.

9,17 mgr Subst. gaben 17,48 mgr CO₂ und 6,12 mgr H₂O

C₇H₁₂O₄ Ber. C 52,50 H 7,50%

Gef. „ 52,02 „ 7,47%

5. und 6. ergaben gleichfalls dieselbe Säure. Bei zweimaligem Umkrystallisieren aus Essigester erhielt man eine konstant bei 105° schmelzende Säure, die nach der Mischprobe mit der gleich schmelzenden Azelainsäure keine Depression gab.

5, 19mgr Subst. gaben 10,91 mgr CO₂ und 3,88 mgr H₂O

C₉H₁₆O₄ Ber. C 57,41 H 8,56%

Gef. „ 57,40 „ 8,37%

Ozonisation des Zibetons und Nachoxydation des Spaltprodukts mit Bromlauge.

Vorversuche ergaben, dass sich beim Ozonisieren des Zibetons in einer Tetrachlorkohlenstofflösung sowohl bei -10° wie auch ohne Kühlung ein feines farbloses Pulver abscheidet, das vielleicht das Ozonid-peroxyd des Zibetons darstellt. Durch Erhitzen mit Wasser konnte daraus kein einheitliches scharf schmelzendes Spaltprodukt isoliert werden. Es entstand eine schleimige, wachsartige Säure, die nach dem Digerieren mit Äther und Umlösen aus Methylalkohol von etwa 80—85° trüb schmolz und deren Analysenwerte zwischen denen für die Formel C₁₇H₃₀O₅ (8-Keto-pentadecan-1,15-dicarbonsäure) und C₁₇H₃₀O₄ (event. Aldehydsäure derselben) lagen. Es konnte auch kein krystallisiertes Semicarbazon daraus erhalten werden. Bei einem grösseren Versuche wurde daher das primäre Ozonidspaltprodukt direkt weiter mit Bromlauge oxydiert.

10 gr Zibeton wurden in einer Lösung von 120 gr Kohlenstoff-tetrachlorid bis zur Sättigung ozonisiert; durch Erwärmen mit Wasser am Dampfbad wurde unter gleichzeitigem Abdestillieren des Lösungsmittels die Spaltung durchgeführt und dann noch zur Vervollständigung derselben einige Zeit am Rückflusskühler gekocht. Die Hauptmenge (10,5 gr) des Spaltprodukts scheidet sich beim Erkalten als wachsartige, farblose, fast ganz feste Masse ab, während beim Verdampfen der Mutterlauge noch 0,5 gr eines dunkel gefärbten schmierigen Produkts erhalten werden. Bei der Oxydation desselben mit Brom-

lauge konnte analog wie bei der Hauptmenge Korksäure gewonnen werden.

Die 10,5 gr des oben beschriebenen Spaltproduktes wurden mit einer bei 0° hergestellten Lösung von 75 gr Brom in 400 cm³ 20-proz. Natronlauge und 600 cm³ Wasser 2 Tage geschüttelt und durch Einleiten von Schwefeldioxyd in die eiskalte Oxydationslösung, sowie Ansäuern mit Schwefelsäure die überschüssige Bromlauge zerstört. Durch Extrahieren im Extraktionsapparate mit Äther erhielt man 10 gr eines fast ganz erstarrenden Extrakts, der durch Abpressen auf Ton gereinigt wurde. Die so gewonnenen 8 gr Krystalle lieferten nach kurzem Digerieren mit wenig Chloroform 5 gr eines bei 132° schmelzenden Pulvers, das nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Essigester bei 139° schmolz und nach der Mischprobe aus Korksäure bestand.

0,0835 gr Subst. gaben 0,1690 gr CO₂ und 0,0627 gr H₂O
 23,19 mgr Subst. verbrauchen 27,0 cm³ 0,01-n. Natronlauge
 C₈H₁₄O₄ Ber. C 55,16 H 8,10% Äquiv.-Gew. 87,0
 Gef. „ 55,22 „ 8,40% „ „ 85,9

Zur weiteren Charakterisierung wurde die Säure über den Ester in das Dihydrasid übergeführt. Der durch Behandeln mit Diazomethan gewonnene Methylester sott als dünnflüssiges Öl bei 180° (12 mm).

0,0975 gr Subst. gaben 0,2124 gr CO₂ und 0,805 gr H₂O
 C₁₀H₁₈O₄ Ber. C 59,37 H 8,96%
 Gef. „ 59,43 „ 9,24%

Zu 1 gr zum Sieden erhitzten wasserfreien Hydrazins wurden 1,7 gr obigen Dimethylesters zugegeben und unter Umschütteln noch ½ Minute schwach gekocht. Das nach dem Erkalten erstarrte Produkt wurde abfiltriert und aus Alkohol umkrystallisiert. Die erhaltenen perlmutterglänzenden Blättchen schmelzen bei 186—187° und geben mit dem gleich schmelzenden Dihydrasid der Korksäure gemischt keine Depression.

Die oben beim Digerieren des mit Bromlauge erhaltenen Säuregemisches mit Chloroform zurückbleibende Mutterlauge wurde nach dem Verdampfen des Lösungsmittels durch Kochen mit methylalkoholischer Schwefelsäure verestert und die Ester fraktioniert. Neben etwas Korksäure-ester wurde ein bei ca. 150° (12 mm) siedender Esteranteil erhalten (ca. 1,5 gr), der beim Verseifen mit konzentrierter Salzsäure und Umkrystallisieren der erhaltenen Krystalle aus Essigester reine Azelainsäure von Smp. und Mischprobe 105° lieferte.

4,99 mgr Subst. gaben 10,44 mgr CO₂ und 3,78 mgr H₂O
 C₉H₁₆O₄ Ber. C 57,41 H 8,56%
 Gef. „ 57,10 „ 8,47%

Darstellung des Dihydro-zibetons.

Nachdem ein kleiner Vorversuch die Beständigkeit des Zibetons gegen Zinkstaub und Eisessig ergab, wurde zur Hydrierung die Paal-

Skita'sche Methode angewandt. Beim Schütteln in wässrig-alkoholischer Lösung wird in Gegenwart von kolloidem Palladium die 1 Mol entsprechende Menge Wasserstoff aufgenommen. Durch erneute Zugabe von frischem Katalysator konnte keine weitergehende Hydrierung erzielt werden. Aufgearbeitet wurde durch Fällen mit Wasser, Abfiltrieren des krystallinisch abgeschiedenen Produkts und Aufnehmen desselben in Äther (zur Entfernung des beigemengten Palladiums). Das so gewonnene Dihydro-zibeton siedet bei 145° (0,3 mm) und erstarrt fast momentan zu einer dem Zibeton ähnlich aussehenden Masse, die bei 63—64° schmilzt. Der Geruch entspricht nach der Qualität vollständig dem des Zibetons. Setzt man einer Schwefelkohlenstofflösung des Dihydro-zibetons etwas Brom zu, so bleibt die Farbe nur kurze Zeit bestehen, wonach unter Entfärbung Bromwasserstoffabsaltung eintritt.

3,167 mgr Subst. gaben 9,380 mgr CO₂ und 3,67 mgr H₂O

3,294 mgr Subst. gaben 9,770 mgr CO₂ und 3,84 mgr H₂O

C₁₇H₃₂O Ber. C 80,89 H 12,77%
 Gef. „ 80,79; 80,93 „ 12,96; 13,04%

Semicarbazon. Beim üblichen Ansatz in wässrig-methylalkoholischer Lösung fällt das Dihydro-zibeton-semicarbazon fast momentan aus. Das ziemlich schwerlösliche Produkt besteht nach dem Umkrystallisieren aus Methylalkohol aus farblosen glänzenden Blättchen, die bei 191° schmelzen und bei weiterem Umlösen diesen Smp. nicht weiter ändern.

3,378 mgr Subst. gaben 8,645 mgr CO₂ und 3,54 mgr H₂O

3,185 mgr Subst. gaben 8,185 mgr CO₂ und 3,29 mgr H₂O

2,000 mgr Subst. gaben 0,246 cm³ N₂ (20°, 735 mm)

2,190 mgr Subst. gaben 0,271 cm³ N₂ (21°, 735 mm)

C₁₈H₃₅ON₃ Ber. C 69,84 H 11,40 N 13,58%
 Gef. „ 69,84; 70,13 „ 11,72; 11,55 „ 13,86; 13,90%

Durch mehrstündiges Erwärmen mit gesättigter Oxalsäurelösung am kochenden Wasserbade wird das Dihydro-zibeton aus dem Semicarbazon vollständig regeneriert und zeigt danach die gleichen physikalischen Konstanten und den gleichen Geruch wie das ursprüngliche Produkt.

Umsetzung des Dihydro-zibetons mit Benzaldehyd.

4,1 gr Dihydro-zibeton und 7 gr Benzaldehyd (= über 2 Mol.) wurden in 100 cm³ Alkohol gelöst und mit 20 cm³ 10-proz. Natronlauge 3 Tage geschüttelt. Zur Aufarbeitung wurde in Wasser gegossen, in Äther aufgenommen und mit Wasser gewaschen. Aus dem Reaktionsgemisch wurde darauf der überschüssige Benzaldehyd mit Wasserdampf abgetrieben und der Rückstand nach dem Aufnehmen in Äther mit Natronlauge geschüttelt und mit Wasser gut gewaschen. Beim Verdunsten der Lösung krystallisiert das Reaktionsprodukt zum Teil; zur Absonderung öligere Anteile wurde mit wenig tiefsiedenden Petroläthers digeriert und die nicht gelösten Krystalle einigemal aus Pe-

troläther umkrystallisiert, wonach die Additionsverbindung von Benzaldehyd an Dihydro-zibeton (Formel II) in Form farbloser bei 113—114° schmelzender Nadelchen erhalten wurde.

0,0910 gr Subst. gaben 0,2687 gr CO₂ und 0,0895 gr H₂O
 $C_{24}H_{38}O_2$ Ber. C 80,41 H 10,67%
 Gef. „ 80,56 „ 10,99%

Die öligen Anteile des obigen Umsetzungsprodukts, die in der ersten Petroläthermutterlauge blieben, wurden durch Destillation im Hochvakuum gereinigt. Die Hauptmenge davon sott als dickes gelbliches Öl bei 203—208° (0,5 mm) und bestand aus unreinem Benzyliden-dihydro-zibeton (III).

0,0876 gr Subst. gaben 0,2692 gr CO₂ und 0,0840 gr H₂O
 $C_{24}H_{36}O$ Ber. C 84,65 H 10,64%
 Gef. „ 83,85 „ 10,73%

Beckmann'sche Umlagerung des Dihydro-zibeton-oxims.

Oxim. Das Dihydro-zibeton wurde in methylalkoholischer Lösung mit 2 Mol. Hydroxylamin-chlorhydrat und 2 Mol. Natriumcarbonat mehrere Stunden gekocht und das erhaltene Reaktionsprodukt nach dem Ausfällen mit Wasser aus Methylalkohol umkrystallisiert. Der Smp. des Oxims liegt bei 63°.

3,196 mgr Subst. gaben 8,925 mgr CO₂ und 3,68 mgr H₂O
 2,504 mgr Subst. gaben 0,121 cm³ N₂ (12°, 734 mm)
 $C_{17}H_{33}ON$ Ber. C 76,35 H 12,43 N 5,24%
 Gef. „ 76,19 „ 12,88 „ 5,59%

Dihydro-zibeton-isoxim (V). Das Oxim wurde in Portionen von je 1 gr mit 2 cm³ starker Schwefelsäure (hergestellt durch Mischen von 4 Volumteilen konz. Säure mit 1 Teil Wasser) im Reagenzglas über freier Flamme kurz aufgekocht, wobei sich die Masse braunschwarz färbt. Zur Aufarbeitung wurde mit Eis versetzt und in Äther aufgenommen. Nach dem Abfiltrieren von etwas Kohle wurde der Äther verdampft und der aus 2 gr Oxim erhaltene 1,9 gr betragende schwach gefärbte, schon am heissen Wasserbade erstarrende Rückstand aus Petroläther umkrystallisiert. Der bei weiterem Umlösen konstant bleibende Smp. der farblosen prismatischen Nadeln liegt bei 123—124°.

2,600 mgr Subst. gaben 0,123 cm³ N₂ (21°, 721 mm)
 2,354 mgr Subst. gaben 0,116 cm³ N₂ (21°, 721 mm)
 $C_{17}H_{33}ON$ Ber. N 5,24% Gef. N 5,21; 5,43% (1,8 gr)

Verseifung des Isoxims. Das Isoxim (1,8 gr) wurde mit konzentrierter Salzsäure 15 Stunden am Rückflusskühler gekocht, wobei sich ein weisses Pulver abscheidet. Nach dem Erkalten wurde dasselbe abfiltriert und mit konzentrierter Salzsäure und Wasser gewaschen. Die salzsaure Mutterlauge gibt mit Natronlauge nur eine geringe Trübung. Die feste Substanz (2,0 gr) ist in heissem Wasser löslich und die Lösung gibt beim Versetzen mit Natronlauge eine Fällung. Zum Umkrystallisieren eignet sich besonders absoluter Alkohol. Die so erhaltenen weissen Nadelchen schmelzen konstant bei 153°

und sind chlorhaltig. Nach der Analyse liegt das Chlorhydrat der 16-Amino-hexadecan-1-carbonsäure vor (Va).

0,1011 gr Subst. gaben 0,2366 gr CO₂ und 0,1043 gr H₂O

0,5243 gr Subst. wurden in 100 cm³ Alkohol gelöst und während des Titrierens in Gegenwart von Phenolphthalein allmählich 500 cm³ Wasser zugesetzt, wobei 16,0 cm³ 0,1-n. Bariumhydroxyds verbraucht wurden.

$C_{17}H_{36}O_2NCl$	Ber. C 63,40	H 11,28%	Äquiv.-Gew. 321,8
	Gef. „ 63,86	„ 11,54%	„ „ 327,3

Die freie Aminosäure ist auch in heissem Alkohol fast unlöslich, löst sich dagegen in Eisessig auf und kann aus dieser Lösung durch Eingiessen in Sodalösung wieder gefällt werden.

Oxydation des Dihydro-zibetons mit Chromsäure.

Vorversuche ergaben, dass das Dihydro-zibeton von Natriumhypobromit sowohl in der Kälte wie auch bei ca. 80° nur wenig angegriffen wird. Ebenso ist auch die Einwirkung von wässrigem Kaliumpermanganat auf das durch Versetzen mit wenig Benzol verflüssigte Keton beim Schütteln nur sehr gering. Leicht wird es dagegen von Chromsäure in der Hitze angegriffen.

5,0 gr des Ketons wurden mit einer Auflösung von 5,0 gr Chromtrioxyd in 10 gr Wasser und 200 gr Eisessig 2 Tage am Wasserbade erwärmt, wonach fast vollständige Grünfärbung eingetreten war. Nach dem Eingiessen der Lösung in viel Wasser wurde einigemal mit Äther ausgezogen. Die ätherlöslichen Produkte wurden dann durch Ausschütteln mit Natronlauge und Wasser in saure und neutrale Bestandteile getrennt. Als Neutralkörper wurden ca. 1,5 gr Dihydrozibeton zurückgewonnen. Die vollständig krystallisierende Säure wurde aus Essigester umkrystallisiert und dabei 2,3 gr vom Smp. 110—112° erhalten. Durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus dem gleichen Lösungsmittel wurden schliesslich bei 116—117° konstant schmelzende Krystalle gewonnen. Die Mischprobe mit der gleich schmelzenden synthetischen Pentadecan-1,15-dicarbonensäure¹⁾ ergab keine Depression.

0,1190 gr Subst. gaben 0,2969 gr CO₂ und 0,1130 gr H₂O

$C_{17}H_{32}O_4$	Ber. C 67,95	H 10,73%
	Gef. „ 68,08	„ 10,63%

Beim Kochen mit 10-proz. methylalkoholischer Schwefelsäure wird der Methylester erhalten, der nach dem Umkrystallisieren aus Methylalkohol bei 52° schmilzt und mit dem gleich schmelzenden synthetischen Methylester der Pentadecan-1,15-dicarbonensäure¹⁾ keine Schmelzpunktsdepression ergibt.

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

¹⁾ Vgl. *Ph. Chuit*, Helv. 9, S. 275 (1926).

Zur Kenntnis des Kohlenstoffringes II¹⁾.

Synthese

der carbocyclischen Ketone vom Zehner- bis zum Achtzehnering

von L. Ruzicka, M. Stoll und H. Schinz.

(18. III. 25.)²⁾

Nach der erfolgten Konstitutionsaufklärung des Zibetons, das einen carbocyclischen Siebenzehnering vorstellt, war es von Interesse zu prüfen, ob sich höhergliedrige Kohlenstoffringe auch synthetisch gewinnen lassen. Man ist bisher synthetisch vielleicht bis zum Kohlenstoffneunerring³⁾ vorgedrungen. Die geringen Ausbeuten an Keton bei der Destillation des Calciumsalzes der Sebacinsäure⁴⁾ lassen beim Vergleich mit der immerhin über 30% betragenden Ausbeute bei der Bildung des Cyclohexanons und Cycloheptanons aus den entsprechenden dicarbonsauren Calciumsalzen⁵⁾ die Annahme als recht wahrscheinlich erscheinen, dass sich höhergliedrige carbocyclische Ketone, wenn überhaupt, so nur in verschwindend geringer Ausbeute würden gewinnen lassen.

Während man für die Synthese fünf- und sechsgliedriger Kohlenstoffringe aus aliphatischen Verbindungen zahlreiche Methoden kennt, versagen diese teilweise schon bei der Übertragung auf den Siebenering und für den direkten Übergang aus der aliphatischen Reihe zum Achter- und Neunerring kommt nach unseren bisherigen Kenntnissen nur die eine oben erwähnte Reaktion in Betracht³⁾.

Wir haben verschiedene Reaktionen zur Gewinnung höhergliedriger Kohlenstoffringe untersucht und werden darüber später eingehender berichten. In folgender Arbeit sei nur die Übertragung einer Methode auf die ganze Reihe der Polymethylen-dicarbonsäuren, angefangen von der Nonan-1,9-dicarbonsäure bis zur Heptadecan-1,17-dicarbonsäure, beschrieben. Orientierende Versuche zeigten uns, dass die Ausbeuten an Keton aus der Dicarbonsäure zum Teil beträchtlich abhängig sind vom Metall, das man zur Salzbildung angewandt hat. Und noch ein weiterer wichtiger Faktor wird vom Metall mitbedingt. Schon *Wallach*⁶⁾ hat darauf aufmerksam gemacht, dass das aus azelainsaurem Calcium entstehende Cyclo-octanon durch andere Ketone verunreinigt sein muss. Bei der Anwendung gewisser Metalle, unter anderen des

¹⁾ I. Mitt. vgl. *Helv.* **9**, S. 230 (1926).

²⁾ Datum der Hinterlegung als versiegeltes Schreiben; von der Redaktion auf Wunsch des Verfassers eröffnet 26. I. 1926.

³⁾ Vgl. darüber eine spätere Abhandlung.

⁴⁾ *Zelinsky*, *B.* **40**, 3277 (1907); *Willstätter* und *Kametaka*, *B.* **40**, 3876.

⁵⁾ *Wislicenus* und *Mager*, *A.* **275**, 356 (1893). ⁶⁾ *A.* **353**, 318 (1907).

Thoriums¹⁾, steigt nun nicht nur die Ausbeute am Keton, sondern es wird so auch ein reineres, von Beimengungen freieres Keton gewonnen²⁾.

Die zu diesen Versuchen nötigen Polymethylen-dicarbon-säuren sind durchwegs nicht einfach zugänglich und deren Gewinnung erfordert beträchtlichen Aufwand an Zeit und Material. Die Gewinnung solcher Säuren im Hochschullaboratorium würde auf teilweise kaum zu überwindende Schwierigkeiten stossen, und wir sind daher Herrn Dr. Ph. Chuit³⁾, der die Dicarbon-säuren im Betriebe der Firma M. Naef & Co. in Genf herstellte, zu grossem Danke verpflichtet.

Bei der Zersetzung der Thoriumsalze der Polymethylen-dicarbon-säuren wurden nun in allen untersuchten Fällen cyclische Ketone erhalten. Die Zersetzung wurde im Vakuum durchgeführt und die Hauptreaktion ging etwa zwischen 350—400° vor sich. Neben den Ketonen bildet sich dabei in der Hauptsache ein Gemisch verschiedenartiger Verbindungen, woraus die Ketone durch fraktionierte Destillation und Überführung in die Semicarbazone gewonnen werden konnten. Die so erhaltenen Semicarbazone sind nicht einheitlich⁴⁾, sondern bei wiederholtem Umkrystallisieren steigt der Smp. andauernd bis zu einem Höchstwert⁵⁾. In diesen hochschmelzenden Semicarbazonen (durchwegs oberhalb 180°) liegen nun Derivate der reinen Polymethylen-ketone vor. Durch Spaltung mit Oxalsäure oder Salzsäure können daraus die Ketone selbst gewonnen werden.

Zur Übersicht sind in folgender Tabelle die Smp. der reinen Ketone und Semicarbazone, sowie die Sdp. der Ketone zusammengestellt:

	Smp. des Ketons	Sdp. des Ketons	Smp. des Semicarbazons
10-Ring	?	100° (12 mm)	200°
11-Ring	?	110° "	200°
12-Ring	59°	125° "	226°
13-Ring	32°	138° "	207°
14-Ring	52°	155° "	197°
15-Ring	63°	120° (0,3 mm)	187°
16-Ring	56°	138° "	180°
17-Ring	63°	145° "	191°
18-Ring	71°	158° "	184°

¹⁾ Anm. bei der Korr. Es stellte sich später heraus, dass allgemein die Metalle der 3. und 4. Gruppe des periodischen Systems (Aluminium und Titangruppe einschl. die seltenen Erden) für die Gewinnung der höhergliedrigen Ketone vorteilhaft sind.

²⁾ Vgl. darüber eine spätere Abhandlung.

³⁾ Vgl. Helv. **9**, S. 264 (1926).

⁴⁾ Über die Begleitketone soll in einer späteren Abhandlung berichtet werden.

⁵⁾ Nur beim 17-Ring liegt eine Ausnahme vor. Vgl. Exp. Teil.

Beim 10- und 11-Ring waren die verfügbaren Mengen an reinem Semicarbazon zu gering, um den Smp. der daraus regenerierten Ketone zuverlässig bestimmen zu können, er liegt aber jedenfalls ziemlich tief. Die Ausbeute an cyclischem Keton, die beim 9-Ring noch ca. 1,5%¹⁾ beträgt, sinkt beim 10-Ring auf ein Minimum von ca. 0,1—0,2%, um dann weiter mit steigender Ringgliederzahl fast konstant²⁾ und zwar verhältnismässig sehr beträchtlich bis zum 18-Ring zu steigen; schon bei den Anfangsgliedern wird die Ausbeute des Cyclo-nonanons wieder erreicht und dann wesentlich überschritten. Über diese quantitativen Verhältnisse soll später an Hand eines weiteren Versuchsmaterials eingehender berichtet werden.

Das Cyclo-heptadecanon erwies sich als identisch mit dem Dihydro-zibeton.

Die Konstitution aller erhaltenen Polymethylen-ketone wurde bewiesen durch Oxydation mit Chromsäure zu den normalen Polymethylen-dicarbonensäuren mit gleicher Zahl von Kohlenstoffatomen, die mit den synthetischen Verbindungen identisch waren.

Alle rein hergestellten Ketone (vom 12-Ring aufwärts) sind fest und stellen, wie auch das Zibeton, campher- oder camphenartig aussehende Massen dar. Der Geruch der Ketone vom 10- bis 12-Ring ist deutlich campherartig. Das Cyclo-tridecanon besitzt nur einen wenig charakteristischen, an Cedernholz erinnernden Geruch, den man häufig bei Verbindungen von ähnlicher Molekelgrösse antrifft (z. B. Pseudojonon und zahlreiche Sesquiterpenalkohole). Auch die höheren Ketone besitzen in konzentrierter Form einen etwas an Cedernholz erinnernden Geruch, wie er z. B. auch bei den Jononen und beim Muscon und Zibeton vorkommt. In Verdünnung zeigen dagegen diese Ketone vom 14- bis zum 18-Ring den typischen Moschusgeruch, und zwar die ersten Glieder, der 14- und 15-Ring, einen dem Muscon ähnlichen, und die höheren einen an Zibeton erinnernden, während das Cyclo-hexadecanon einen Übergang bildet. Am ausgesprochensten ist der Muscongeruch beim Cyclo-pentadecanon³⁾. Im Gegensatz dazu weisen die aliphatischen Ketone mit gleicher Kohlenstoffzahl einen wenig charakteristischen fettartigen Geruch auf.

Durch die Synthese dieser Ketone ist der Weg zur technischen Gewinnung der natürlichen Moschus- und Zibetgeruchsträger angebahnt⁴⁾. Ferner ist dadurch gezeigt worden, dass *die Fähigkeit des*

¹⁾ Vgl. eine spätere Abhandlung.

²⁾ Auch hier liegt beim 17-Ring eine Ausnahme vor, doch muss dieses Ergebnis noch mit einer grösseren Materialmenge kontrolliert werden.

³⁾ Anm. bei der Korr. Dieses wird unter dem geschützten Namen „Exalton“ technisch hergestellt. Vgl. Anm. 4.

⁴⁾ Die Firma *M. Naef & Co.* in Genf hat die technische Verwertung dieser Ergebnisse übernommen und auch diesbezügliche Patente am 16. VI. 1924 angemeldet. Zusatz bei der Korrektur: Vgl. Schweiz. Pat. 113 546, 114 041-48, 114 217, 114 416-23; ferner z. B. Franz. Pat. 599 765.

Kohlenstoffatoms, als Ringglied aufzutreten, bei weitem nicht so beschränkt ist, wie man es auf Grund der bisher bekannten Kohlenstoffverbindungen anzunehmen geneigt war. Es wäre vorläufig aus Mangel an experimentell fest begründetem Material wohl verfrüht, daraus die Schlussfolgerung zu ziehen, dass der Kohlenstoff in beliebig grossen Ringen als Ringglied auftreten kann in ähnlicher Zahl, wie bei den bekannten langgliedrigen aliphatischen Verbindungen. Eine solche Annahme kann aber auch nicht von der Hand gewiesen werden und wir behalten uns die weitere experimentelle Prüfung des ganzen hier angeschnittenen Fragenkomplexes vor. Es ist natürlich klar, dass auf Grund der hier beschriebenen Tatsachen auch die landläufigen Anschauungen über die Bildungsleichtigkeit des Kohlenstoffringes und überhaupt über die Bedingungen, die für die Entstehung eines Kohlenstoffringes massgebend sind, einer Revision unterzogen werden müssen. Es soll auch darüber im Zusammenhang mit weiteren Versuchsergebnissen noch eingehender berichtet werden.

Experimenteller Teil.

Cyclo-decanon.

196 gr Nonan-1,9-dicarbonsäure wurden in warmem Alkohol gelöst und die Lösung in die zur Neutralisation nötige Menge 20-proz. Natronlauge gegossen. Die mit Wasser weiter verdünnte Lösung wurde zu einer warmen Lösung von 280 gr Thoriumchlorid zugefügt, wobei sich zunächst nur geringe Mengen Flocken abscheiden. Nach kurzer Zeit erstarrt die Mischung zu einem dicken, gallertartigen Brei, der sich beim Schütteln zu kompakteren Teilchen zusammenballt und absetzt. Nach dem Abfiltrieren und Waschen mit Wasser wurde die weisse Masse bei 150° getrocknet. Es werden so 310 gr eines weissen Pulvers erhalten, während sich für das Thoriumsalz 302 gr berechnen. Dasselbe wurde in 4 Portionen aus einem Kupferkolben bei 12 mm Anfangsdruck destilliert, wobei mit einem Thermometer die Innentemperatur gemessen wurde. Oberhalb 300° beginnt die Zersetzung und zwischen 350° und 400° destilliert die Hauptmenge der Zersetzungsprodukte über. Die Geschwindigkeit der Zersetzung wurde dabei so geleitet, dass das Vakuum nicht unter etwa 30—40 mm sinkt. Zum Schluss wurde der Rückstand zur Gewinnung sämtlicher Produkte bis gegen 500° erhitzt. Als Vorlagen wurden an den Kupferkolben ein Glaskolben und dann zwei mit Eis- und zwei mit Kohlendioxyd-Äther gekühlte Gefässe vorgeschaltet. Das Destillat ist schwach bräunlich gefärbt und grösstenteils flüssig. Hauptsächlich gegen Ende der Destillation gehen auch etwas feste Anteile über.

Nach dem Aufnehmen in Äther und Schütteln mit verdünnter Natronlauge und Wasser, woraus nach dem Ansäuern keine wasserunlöslichen sauren Bestandteile abgeschieden werden, wurde die ätherische Lösung mit Natriumsulfat getrocknet und der Rückstand

nach dem Entfernen des Äthers bei 12 mm Druck aus einem *Ladenburg*-kolben destilliert, wobei folgende Fraktionen erhalten werden:

1. 50—75° (= 1,5 gr) 2. 75—90° (= 2 gr) 3. 90—105° (= 2,2 gr)
 4. 105—120° (= 1,5 gr) 5. 120—140° (= 2,6 gr)

Der Destillationsrückstand beträgt 36 gr.

Alle Fraktionen wurden in methylalkoholischer Lösung mit Semicarbazid-acetat einige Zeit stehen gelassen und dann die Lösungen in Porzellanschalen der freiwilligen Verdunstung unterworfen. Es scheiden sich dabei mit Öl gemischte Krystalle ab. Am reichlichsten ist die Krystallabscheidung aus der Fraktion 3, während mit abnehmendem und steigendem Siedepunkt der Fraktion die gebildete Semicarbazonmenge stark zurückgeht. Die Roh-semicarbazone wurden nach dem Abfiltrieren auf Ton gestrichen und so das anhaftende Öl in der Hauptsache entfernt.

Die Produkte aus den Fraktionen 3 und 4 schmelzen nach einmaligem Umkrystallisieren aus Methylalkohol bei ca. 140—170° sehr unscharf und wurden zusammen noch einigemal bis zu konstant bleibendem Smp. von 200—201° umkrystallisiert. Dieses gut krystallisierte Semicarbazon beträgt aber kaum 20 mgr. Aus den Fraktionen 1, 2 und 5 konnten nur die tiefer schmelzenden Anteile des Semicarbazongemisches erhalten werden, das im ganzen etwa 0,8 gr betrug.

Analyse des Semicarbazons vom Smp. 200—201°

3,997 mgr Subst. gaben 9,155 mgr CO₂ und 3,71 mgr H₂O

C₁₁H₂₁ON₃ Ber. C 62,50 H 10,03%

Gef. „ 62,47 „ 10,39%

Das gesamte Semicarbazon (auch die letzten Anteile aus den Mutterlaugen) wurde durch 8-stünd. Erwärmen mit heiss gesättigter Oxalsäurelösung am Wasserbade zerlegt, das abgeschiedene Keton mit Äther ausgezogen und nach dem Schütteln mit Sodalösung und Verdampfen des Lösungsmittels im Vakuum destilliert. Erhalten wurden fast 0,5 gr eines farblosen ziemlich dünnflüssigen Öls, das in Eis-Kochsalzmischung erstarrt, aber bei Zimmertemperatur flüssig bleibt. Der Sdp. der Hauptmenge lag bei 100—102° (12 mm). Das Ketongemisch¹⁾ ist schwach ungesättigt gegen Brom und besitzt einen Geruch, der etwa zwischen dem Campher- und Pfeffermünzgeruch liegt.

3,652 mgr Subst. gaben 10,38 mgr CO₂ und 3,90 mgr H₂O

C₁₀H₁₆O Ber. C 77,84 H 11,77%

Gef. „ 77,54 „ 11,95%

Der Geruch des aus reinem 200°-Semicarbazon regenerierten Ketons ist dagegen campherartig.

¹⁾ Anm. bei der Korr.: Trotzdem die Analyse für das Cyclo-decanon stimmt, sind dem Gemische beträchtliche Mengen Methylnonylketon beigemischt (Ber. für C₁₁H₂₂O: C 77,6, H 12,9%). Vgl. darüber eine spätere Abhandlung.

Oxydation. 0,4 gr des Ketongemisches wurden in 12 cm³ Eisessig gelöst und mit einer Lösung von 0,5 gr Chromtrioxyd in 1 cm³ Wasser und 12 cm³ Eisessig etwa 20 Stunden am Wasserbade erhitzt, wonach Grünfärbung des Gemisches eingetreten war. Es wurde hierauf im Vakuum die Hälfte des Eisessigs abgesaugt und in einer gekühlten Vorlage kondensiert. Beim Verdünnen des übergegangenen Eisessigs mit Wasser tritt nur eine geringe Trübung ein, die in Äther aufgenommen wurde und die man mit dem ätherischen Auszug vereinigte, den man beim mehrmaligen Ausschütteln der mit Wasser und etwas konz. Salzsäure verdünnten Lösung des Reaktionsproduktes mit Äther erhielt. Zur Gewinnung der gesamten sauren Oxydationsprodukte ist es dann noch nötig, die chromhaltige Lösung im Extraktionsapparate mit Äther auszuziehen. Den unveränderten Anteil des Ketons gewann man nach dem Ausschütteln der ätherischen Lösungen des Reaktionsproduktes (unter Weglassung des Ätherextraktes) mit Natronlauge. Nach dem Verdampfen der von den Säuren befreiten ätherischen Lösung wurden so 0,2 gr Keton regeneriert. Zur Gewinnung der sauren Oxydationsprodukte wurde die Natronlauge mit Salzsäure angesäuert und nach dem Sättigen mit Ammonsulfat mehrmals mit Äther ausgezogen. Der Rückstand der ätherischen Lösung wurde vereinigt mit dem oben (mittels Extraktionsapparat) erhaltenen ätherischen Extrakt, mit etwas Wasser versetzt und am Wasserbade in einer Schale zur Trockne verdampft, um so die flüchtigen Fettsäuren zu entfernen. Nach dem Erkalten krystallisiert der Rückstand weitgehend. Die Oxydationsoperation wurde mit den zurückgewonnenen 0,2 gr Keton nochmals in der gleichen Weise wiederholt und die erhaltenen sauren Oxydationsprodukte zusammen im Hochvakuum destilliert, um sie von geringen Mengen beigemengter Chromsalze zu befreien. Das Destillat, das fast vollständig erstarrt, wurde mit Benzol digeriert, worin sich die flüssigen Anteile lösen und ein abgeschiedenes farbloses Krystallpulver abfiltriert werden konnte. Letzteres schmilzt bei 110° und wurde zweimal aus Wasser umkrystallisiert, wobei der Smp. auf ca. 120 und schliesslich auf 128° steigt. Die Mischprobe mit einem bei 130° schmelzenden Präparat von Sebacinsäure schmilzt bei 129°.

Cyclo-undecanon.

Aus 180 gr Decan-1,10-dicarbonsäure wurde in der beim Cyclo-decanon beschriebenen Weise das Thoriumsalz hergestellt und getrocknet. Die erhaltene Menge des Thoriumsalzes war nur um wenige Gramm höher als die berechnete. Die wie oben durchgeführte Zersetzung des Thoriumsalzes nahm einen ähnlichen Verlauf. Bei der fraktionierten Destillation (bei 12 mm) der neutralen Zersetzungsprodukte (saure waren auch hier keine entstanden) wurden folgende Anteile abgetrennt:

1. 60—100°, 5 gr
 2. 100—130°, 5,2 gr
 3. 130—150°, 5,9 gr
 4. 150—170°, 7,5 gr
- Destillationsrückstand 40 gr

Die Fraktionen 1—4 bestehen aus schwach gefärbten Ölen, die getrennt in methylalkoholischer Lösung mit Semicarbazid-acetat behandelt wurden. Die nach dem Verdunstenlassen der Lösungen abgeschiedenen Krystalle, die stark mit Öl durchtränkt sind, wurden auf Ton gestrichen. Die grösste Menge des Semicarbazons wurde aus der Fraktion 2 erhalten. Bei dreimaligem Umkrystallisieren der Semicarbazone der Fraktionen 2 und 3 wurde schliesslich eine geringe Menge eines bei 200° schmelzenden, in glänzenden Blättchen krystallisierenden Präparats erhalten. Aus der Mutterlauge scheiden sich tiefer-schmelzende Semicarbazonpräparate aus, die einen unscharfen Smp. aufweisen. Die aus den Fraktionen 1 und 4 gewonnenen geringen Semicarbazonmengen konnten nicht auf den oben angegebenen Höchstwert des Smp. gebracht werden.

Analysiert wurden zwei Proben des Semicarbazons:

1. Smp. 200°: 4,708 mgr Subst. gaben 11,040 mgr CO₂ und 4,225 mgr H₂O
 3,441 mgr Subst. gaben 8,061 mgr CO₂ und 3,122 mgr H₂O
 2. „ 188—190°: 3,160 mgr Subst. gaben 7,390 mgr CO₂ und 2,94 mgr H₂O
- | | | | |
|---|-----------|--------------|-----------------|
| C ₁₂ H ₂₃ ON ₃ | Ber. | C 63,95 | H 10,30% |
| | Gef. 1. „ | 63,97; 63,92 | „ 10,04; 10,15% |
| | „ 2. „ | 63,80 | „ 10,41% |

Die ganze Semicarbazonmenge wurde durch fraktionierte Krystallisation schliesslich in folgende Anteile zerlegt: Smp. ca. 160°, ca. 110° und unter 100°. Diese Präparate wurden gesondert durch Erwärmen mit heissgesättigter Oxalsäurelösung gespalten und die erhaltenen Ketone im Vakuum bei 12 mm destilliert. Aus den ersten beiden Semicarbazonen werden so farblose und aus dem letzteren schwach gefärbte dünnflüssige Öle erhalten. Nur das Öl aus dem höchstschmelzenden Semicarbazon erstarrt beim Stehen im Eiskeller, um aber bei Zimmertemperatur wieder zu schmelzen. Die Sdp. der drei Ketonpräparate liegen um 110° (12 mm). Der Geruch ist dem des Cyclo-decanons ähnlich.

Analysiert wurde das Keton aus dem bei 160° schmelzenden Semicarbazon:

- 3,948 mgr Subst. gaben 11,345 mgr CO₂ und 4,37 mgr H₂O
- | | | | |
|-----------------------------------|--------|---------|----------|
| C ₁₁ H ₂₀ O | Ber. | C 78,48 | H 12,01% |
| | Gef. „ | 78,39 | „ 12,38% |

Oxydation. Bei der Oxydation der beiden ersten Ketonpräparate mit Chromsäure in der beim Cyclo-decanon beschriebenen Weise wurde schliesslich eine geringe Menge einer bei 106° schmelzenden Säure erhalten, deren Mischprobe mit der bei 111° schmelzenden reinen Nonan-1,9-dicarbonsäure bei 108° schmolz, während eine zum Vergleich mit der bei 106° schmelzenden Azelainsäure angestellte Mischprobe schon bei 85° geschmolzen war. Es liegt danach in dem Präparat etwas verunreinigte Nonan-1,9-dicarbonsäure vor.

Cyclo-dodecanon.

350 gr Undecan-1,11-dicarbonsäure wurden ins Thoriumsalz übergeführt und dieses in der beschriebenen Weise zersetzt. Als einziger Unterschied von den beim Cyclo-decanon angeführten Beobachtungen sei nur vermerkt, dass sich hier, wie auch bei allen weiter unten erwähnten Thoriumsalzen der höheren Dicarbonsäuren, das Thoriumsalz sofort nach dem Vermischen der Lösungen des Natriumsalzes mit der des Thoriumchlorids (bezw. Nitrats) abscheidet.

Es wurden etwa 150 gr Destillat erhalten, das nach dem Schütteln mit Natronlauge, worin sich höchstens Spuren saurer Produkte lösen, einer fraktionierten Destillation unterzogen wurde. Bei 12 mm Druck trennte man folgende Anteile ab:

1. 50—85°, 18 gr 2. 85—118°, 9 gr 3. 118—140°, 9 gr 4. 140—150°, 4 gr
5. 150—160°, 5 gr 6. 160—170°, 6 gr.

Alle Fraktionen sind schwach gefärbt und ziemlich dünnflüssig. Die von 2—6 wurden mit Semicarbazid-acetat behandelt und nach dem Verdunsten der methylalkoholischen Lösung in einer Prozellanschale wurden die mit Öl stark durchtränkten Krystallabscheidungen mit Petroläther digeriert. Dabei gehen die öligen Nebenprodukte in Lösung und es kann ein ziemlich gut aussehendes Semicarbazon abfiltriert werden. Fraktion 3 gibt die Hauptmenge des Semicarbazons, Fraktion 2 und 6 nur ganz verschwindende Mengen. Durch Umkrystallisieren aus Methylalkohol kann das anfangs sehr unscharf schmelzende Produkt rasch bis zum konstanten Smp. von 226—227° gebracht werden. Dieses Semicarbazon wurde analysiert:

3,542 mgr Subst. gaben 8,430 mgr CO₂ und 3,29 mgr H₂O

2,705 mgr Subst. gaben 0,434 cm³ N₂ (22°, 729 mm)

C₁₃H₂₅ON₃ Ber. C 65,24 H 10,50 N 17,56%

Gef. „ 64,94 „ 10,40 „ 17,80%

Das ganze erhaltene Semicarbazongemisch wurde zur weiteren Verarbeitung durch fraktionierte Krystallisation in zwei Präparate getrennt: ein bei ca. 220° und ein bei 120—140° schmelzendes. Beide wurden getrennt mit Oxalsäure gespalten und die erhaltenen Ketone bei 12 mm Druck destilliert. Das Keton aus dem höher schmelzenden Semicarbazon siedet bei 126—128° (12 mm) und erstarrt rasch zu einer Krystallmasse, die nach dem Abpressen auf Ton, wobei nur ganz verschwindende Mengen eines öligen Anfluges aufgenommen werden, bei 59° schmilzt. Das aus dem tiefer schmelzenden Semicarbazon gewonnene Keton bleibt fast vollständig flüssig und siedet bei ca. 125° (12 mm). Der Geruch der beiden Ketonpräparate ist ähnlich und erinnert an Campher.

Analyse des Ketons aus dem Semicarbazon Smp. 220°.

3,358 mgr Subst. gaben 9,750 mgr CO₂ und 3,77 mgr H₂O

C₁₂H₂₂O Ber. C 79,03 H 12,18%

Gef. „ 79,23 „ 12,56%

Oxydation. 1,0 gr des Ketons vom Smp. 59° wurden in 30 cm³ Eisessig gelöst und mit einer Lösung von 1,2 gr Chromtrioxyd in 25 cm³ Eisessig während 20 Stunden am kochenden Wasserbade erhitzt, wonach reine Grünfärbung der Lösung eingetreten war. Es wird hierauf nach Zusatz von etwas konz. Salzsäure die Hälfte¹⁾ des Eisessigs im Vakuum abgesaugt (das Destillat zeigt bei Wasserzusatz keine Trübung, es ist also vom unveränderten Anteile des Ketons nichts mit dem Eisessig übergegangen) und der Rückstand wurde nach dem Verdünnen mit Wasser wiederholt mit Äther ausgezogen. Die ätherische Lösung wird mit Natronlauge durchgeschüttelt, wonach im Äther noch 0,2 gr des von Chromsäure nicht oxydierten Ketons zurückbleiben. Aus der alkalischen Lösung werden nach dem Ansäuern mit Salzsäure und Aufnehmen in Äther die sauren Oxydationsprodukte gewonnen. Dieselben wurden zunächst durch Versetzen mit etwas Wasser und Eindampfen in einer Schale von der anhaftenden Essigsäure befreit. Das vollständig krystallisierende farblose Produkt schmilzt nach einmaligem Umkrystallisieren aus Essigester bei 120—122°, und der Smp. steigt bei weiteren zwei Krystallisationen auf ca. 124° und dann auf den konstant bleibenden von 126—127°. Vom letzteren Präparate, das noch 0,15 gr betrug, wurde mit der gleich schmelzenden Decan-1,10-dicarbonsäure eine Mischprobe ausgeführt, die keine Depression zeigte. Es liegt also reine Säure vor.

3,410 mgr Subst. gaben 7,795 mgr CO₂ und 2,92 mgr H₂O

C ₁₂ H ₂₂ O ₄	Ber. C 62,56	H 9,64%
	Gef. „ 62,38	„ 9,59%

Cyclo-tridecanon.

82 gr Dodecan-1,12-dicarbonsäure wurden ins Thoriumsalz übergeführt und bei der Zersetzung desselben 37 gr Destillat erhalten. Auch hier waren keine sauren Zersetzungsprodukte entstanden. Bei der fraktionierten Destillation (bei 12 mm) des Rohöls erhielt man folgende Anteile, die alle ölig waren und mit zunehmenden Sdp. eine steigende Zähflüssigkeit aufweisen:

- | | | |
|---------------------|---------------------|---------------------|
| 1. 75—110°, 5,5 gr | 2. 110—130°, 1,4 gr | 3. 130—150°, 2,5 gr |
| 4. 150—170°, 2,4 gr | 5. 170—190°, 2,0 gr | 6. 190—210°, 2,3 gr |

Zusammen wurden also etwa 16 gr Destillat erhalten.

Die Fraktionen 2—6 wurden mit Semicarbazid-acetatlösung behandelt, wonach beim Verdunsten der Ansätze nur aus den Fraktionen 3—5 krystallisierte Semicarbazone erhalten werden konnten. Die Hauptmenge entstand aus der Fraktion 4. Durch mehrmaliges Umkrystallisieren kann ein bei 207—208° schmelzendes Produkt gewonnen werden, während in den Mutterlaugen ein Gemisch tiefer schmelzender Anteile enthalten ist.

¹⁾ Ein zu weitgehendes Abdestillieren des Eisessigs muss zur Verhinderung dabei stattfindender Komplexsalzbildung vermieden werden.

Analyse des 207—208°-Semicarbazons:

4,080 mgr Subst. gaben 9,885 mgr CO₂ und 3,95 mgr H₂O

1,870 mgr Subst. gaben 0,285 cm³ N₂ (17°, 720 mm)

C₁₄H₂₇ON₃ Ber. C 66,36 H 10,74 N 16,60%
 Gef. „ 66,10 „ 10,82 „ 16,99%

Das Gesamtsemicarbazon wurde durch fraktionierte Krystallisation in ein bei ca. 200° und ein sehr unscharf bei ca. 120—140° schmelzendes Präparat getrennt. Beim Erwärmen mit konzentrierter Oxalsäurelösung wurde aus dem ersten ein fast vollständig erstarrendes, bei 137—139° (12 mm) siedendes Produkt gewonnen und aus dem zweiten ein bei der gleichen Temperatur etwas weniger scharf siedendes Öl. Beide Ketone zeigen einen wenig charakteristischen Geruch, der an Cedernholz erinnert und höchstens einen ganz schwachen Anklang an Moschus aufweist. Nach dem Abpressen des festen Ketons auf Ton schmilzt es bei etwa 32°.

2,896 mgr Subst. gaben 8,408 mgr CO₂ und 3,20 mgr H₂O

C₁₃H₂₄O Ber. C 79,50 H 12,33%

Gef. „ 79,21 „ 12,36%

Oxydation. Nach der beim Cyclo-dodecanon beschriebenen Methode wurde bei ganz analogem Verlauf der Reaktion das reine Keton mit Chromsäure oxydiert und beim Umkrystallisieren des vollständig festen Oxydationsproduktes reichlich Undecan-1,11-dicarbon-säure (Brassylsäure) erhalten, die bei 111° schmolz und mit der synthetischen sowie mit der durch Ozonisation von Erucasäure gewonnenen, gleichschmelzenden Säure gemischt keine Depression gab.

4,810 mgr Subst. gaben 11,22 mgr CO₂ und 4,206 mgr H₂O

C₁₃H₂₄O₄ Ber. C 63,87 H 9,91%

Gef. „ 63,65 „ 9,78%

Cyclo-tetradecanon.

100 gr der Tridecan-1,13-dicarbon-säure wurden ins Thoriumsalz umgewandelt, wobei wie auch bei den anderen Säuren die theoretische Ausbeute erhalten wurde (= 165 gr). Die Zersetzung desselben lieferte 52 gr Rohöl, worin z. T. feste Bestandteile abgeschieden sind. Saure Produkte waren auch hier nicht nachweisbar. Die Destillation der neutralen Verbindungen bei 12 mm Druck lieferte folgende Anteile:

1. 65—110°, 15 gr
2. 110—130°, 1,0 gr
3. 130—150°, 2,7 gr
4. 150—165°, 3,6 gr

Weiter wurde bei 0,3 mm destilliert und dabei noch eine Fraktion

5. 135—150°, 4,0 gr abgetrennt.

Von Fraktion 2—5 wurde das Semicarbazon hergestellt, wobei die Hauptmenge der Krystalle aus den beiden letzten Anteilen gewonnen wurde. Die beim Verdunsten des methylalkoholischen Semicarbazonansatzes abgeschiedenen, mit Öl durchtränkten Krystalle können zur Reinigung entweder auf Ton gestrichen werden oder man kann auch

das Öl durch Digerieren mit tief siedendem Petroläther herauslösen. Die konzentrierte Petrolätherlösung scheidet nach einigem Stehen, besonders gut bei 0°, noch eine gewisse Menge von Semicarbazon ab. Durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus Methylalkohol kann ein bei 197—198° schmelzendes Produkt erhalten werden.

3,782 mgr Subst. gaben 9,355 mgr CO₂ und 3,73 mgr H₂O

2,910 mgr Subst. gaben 0,407 cm³ N₂ (20°, 720 mm)

C₁₅H₂₉ON₃ Ber. C 67,38 H 10,92 N 15,71%
 Gef. „ 67,48 „ 11,03 „ 15,44%

Für die weitere Verarbeitung wurde das gesamte Semicarbazon durch fraktionierte Krystallisation in drei Anteile zerlegt: vom Smp. ca. 195°, vom Smp. 180—185° und unscharf oberhalb 100° schmelzendes Produkt, das durch Verdunsten der letzten Mutterlauge zur Trockne erhalten wurde.

Diese Semicarbazone wurden mit Oxalsäure gespalten. Das aus dem höchstschmelzenden Semicarbazon entstandene Produkt siedet bei 155—156° (12 mm) und erstarrt sofort vollständig zu einer farblosen Krystallmasse, die nach dem Abpressen auf Ton nur wenig Öl abgibt und danach bei 52° schmilzt. Das zweite Keton siedet bei derselben Temperatur etwas weniger scharf und erstarrt nur zum Teil. Das Keton aus dem tiefst schmelzenden Semicarbazon siedet noch unschärfer und auch einige Grad tiefer; es bleibt sogar nach längerem Stehen flüssig. Alle diese Ketone, besonders aber das reinste, besitzen einen Geruch, der dem des Muscons ähnlich ist.

Das bei 52° schmelzende Cyclo-tetradecanon wurde genauer untersucht:

3,937 mgr Subst. gaben 11,510 mgr CO₂ und 4,47 mgr H₂O

C₁₄H₂₆O Ber. C 79,93 H 12,47%

Gef. „ 79,77 „ 12,70%

Oxydation. Nach der beschriebenen Methode entsteht aus dem festen Cyclo-tetradecanon (= 1,4 gr) durch Oxydation mit Chromsäure unter den beim Cyclo-dodecanon beschriebenen Erscheinungen in reichlicher Menge (= 0,6 gr) eine feste Säure, während 0,4 gr Keton unverändert zurückgewonnen werden konnten. Die Säure schmolz schon nach einmaligem Umkrystallisieren bei 118—120°. Der Smp. steigt bei noch zweimaligem Umkrystallisieren auf den Höchstwert von 123—124°. Die Mischprobe mit der bei der gleichen Temperatur schmelzenden synthetischen Dodecan-1,12-dicarbonsäure zeigt denselben Smp.

4,265 mgr Subst. gaben 10,181 mgr CO₂ und 3,965 mgr H₂O

C₁₄H₂₆O₄ Ber. C 65,04 H 10,19%

Gef. „ 65,16 „ 10,40%

Der aus der Säure hergestellte Dimethylester schmilzt bei 42° und gibt mit synthetischem Ester gemischt keine Schmelzpunktdepression.

Cyclo-pentadecanon (Exalton).

Das aus 100 gr Tetradecan-1,13-dicarbonssäure erhaltene Thoriumsalz wurde zersetzt und dabei etwas über 70 gr eines praktisch säurefreien Destillats gewonnen. Das braune, mit wenig Krystallen durchsetzte Öl wurde im Vakuum von 0,3 mm zweimal fraktioniert und dabei schliesslich folgende Anteile abgetrennt.

- | | | |
|---------------------|---------------------|---------------------|
| 1. 50—65°, 13,5 gr | 2. 65—80°, 6,0 gr | 3. 80—103°, 3,8 gr |
| 4. 103—123°, 4,0 gr | 5. 123—137°, 3,1 gr | 6. 137—155°, 3,4 gr |
| | 7. 155—190°, 5,5 gr | |

Alle Fraktionen sind schwach gefärbt und die letzte krystallisiert zum Teil. Die mittleren Anteile zeigen wie auch das Rohöl schon deutlichen Moschusgeruch. Von den Fraktionen 3—6 wurde das Semicarbazon hergestellt, wobei aus den Fraktionen 4 und 5 die Hauptmenge der Krystalle erhalten werden konnte, die direkt abfiltriert wurden. Nach dem Verdunsten der Mutterlaugen wurden die teilweise krystallisierenden, mit Öl durchsetzten Rückstände auf Ton gestrichen. Das Öl kann aber auch vorteilhaft durch Digerieren mit Petroläther entfernt werden. Durch mehrfaches Umkrystallisieren aus Methylalkohol werden beträchtliche Mengen des ursprünglichen Semicarbazons in Form feiner, bei 187—188° schmelzender Blättchen erhalten.

2,932 mgr Subst. gaben 7,315 mgr CO ₂ und 2,88 mgr H ₂ O
4,215 mgr Subst. gaben 10,480 mgr CO ₂ und 4,044 mgr H ₂ O
1,245 mgr Subst. gaben 0,172 cm ³ N ₂ (20°, 717 mm)
1,590 mgr Subst. gaben 0,218 cm ³ N ₂ (20°, 717 mm)
C ₁₆ H ₃₁ ON ₃ Ber. C 68,28 H 11,10 N 14,94%
Gef. „ 68,06; 67,82 „ 10,98; 10,74 „ 15,18; 15,07%

Das gesamte Semicarbazon wurde in Anteile vom Smp. ca. 180°, vom Smp. 130—150° und vom Smp. 115—125° zerlegt. Durch Erhitzen mit Oxalsäure wurde aus diesen Präparaten das Keton erhalten. Der Sdp. der Ketone liegt bei etwa 120° (0,3 mm). Aus dem höchstschmelzenden Semicarbazon wird ein Keton gewonnen, das vollständig erstarrt und bei 63° schmilzt. Das Keton aus dem zweiten Semicarbazonanteil krystallisiert beim Abkühlen auf 0° auch zum grössten Teil, während aus dem tiefstschmelzenden Semicarbazongemisch ein flüssiges Produkt erhalten wird. Alle diese Ketonpräparate, besonders das feste, zeigen einen dem Muscon sehr ähnlichen Geruch, der von demselben kaum unterschieden werden kann. Das Cyclopentadecanon wird beim Umkrystallisieren aus Methylalkohol in Form von Nadelchen mit unverändertem Smp. gewonnen.

Analyse des bei 63° schmelzenden Cyclo-pentadecanons:

4,268 mgr Subst. gaben 12,540 mgr CO ₂ und 4,81 mgr H ₂ O
C ₁₅ H ₂₈ O Ber. C 80,30 H 12,58%
Gef. „ 80,17 „ 12,61%

Oxydation. Bei der Behandlung des krystallisierten Cyclopentadecanons mit Chromsäure wurde in reichlicher Menge ein festes Oxydationsprodukt gewonnen, das nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Essigester bei 111° schmilzt und, mit der gleich schmelzenden Tridecan-1,13-dicarbonsäure gemischt, keine Schmelzpunktsdepression erleidet.

4,129 mgr Subst. gaben 9,959 mgr CO₂ und 3,837 mgr H₂O

C₁₅H₂₈O₄ Ber. C 66,13 H 10,36%
Gef. „ 65,82 „ 10,40%

Der Dimethylester der Säure schmilzt bei 42° und ist nach der Mischprobe mit synthetischem Ester identisch.

Cyclo-hexadecanon.

Das aus 100 gr Pentadecan-1,15-dicarbonsäure gewonnene Thoriumsalz wurde zersetzt und das 50 gr betragende Destillat, das kaum Spuren saurer Bestandteile enthielt, im Vakuum destilliert, wobei folgende Fraktionen abgetrennt wurden:

Bei 12 mm: 1. 60—127°, 7 gr 2. 127—150°, 2,6 gr

Bei 0,3 mm: 3. 120—137°, 3,6 gr 4. 137—150°, 6 gr 5. 150—170°, 5,6 gr
6. 170—190°, 2 gr.

Von den Fraktionen 2—5 wurden Semicarbazone angesetzt. Die Fraktion 4 liefert die Hauptmenge, die direkt abfiltriert wurde. Durch Verdunsten der Mutterlaugen und Aufstreichen der mit Öl getränkten teilweise krystallisierenden Rückstände auf Ton, bezw. durch Digerieren derselben mit Petroläther wird das Semicarbazon vollständig isoliert. Durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus Methylalkohol wird ein bei 180° schmelzendes Semicarbazon erhalten, das bei weiterem Umkrystallisieren seinen Smp. nicht weiter ändert.

3,640 mgr Subst. gaben 9,180 mgr CO₂ und 3,68 mgr H₂O

2,970 mgr Subst. gaben 0,366 cm³ N₂ (18°, 738 mm)

C₁₇H₃₃ON₃ Ber. C 69,10 H 11,28 N 14,22%
Gef. „ 68,80 „ 11,31 „ 14,04%

Durch fraktionierte Krystallisation wurde das gesamte Semicarbazon in folgende Anteile zerlegt: vom Smp. 180°, vom Smp. 170° und vom unscharfen Smp. ca. 100—120°.

Beim Spalten mit Oxalsäure wurde daraus das Keton erhalten. Die Siedepunkte dieser Ketone liegen bei ca. 138° (0,5 mm), nur bei dem Produkt aus tiefschmelzendem Semicarbazon siedet ein Teil von etwa 130° an. Das letztere Keton ist ganz flüssig, während das reinste vollständig krystallisiert und bei 56° schmilzt. Das Keton aus dem bei 170° schmelzenden Semicarbazon ist auch grösstenteils fest. Alle Fraktionen, besonders die des festen Ketons weisen Moschusgeruch auf, der aber weniger dem des Muscons ähnlich ist, als der des Cyclopentadecanons.

Analyse des Cyclo-hexadecanons vom Smp. 56°:

3,278 mgr Subst. gaben 9,660 mgr CO₂ und 3,75 mgr H₂O

C₁₆H₃₀O Ber. C 80,60 H 12,68%

Gef. „ 80,41 „ 12,79%

Oxydation. Das reinste Keton lieferte bei der Oxydation mit Chromsäure ein vollständig krystallisierendes Oxydationsprodukt, das nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Essigester bei 121° schmolz und, mit einem gleich schmelzenden Präparat synthetischer Tetradecan-1,14-dicarbonsäure gemischt, keine Depression des Smp. zeigt.

2,830 mgr Subst. gaben 6,925 mgr CO₂ und 2,77 mgr H₂O

C₁₆H₃₀O₄ Ber. C 67,07 H 10,58%

Gef. „ 66,75 „ 10,90%

Der Dimethylester der Säure schmilzt nach dem Umkrystallisieren aus Methylalkohol bei 50° und ist nach der Mischprobe mit dem synthetischen Ester identisch.

Cyclo-heptadecanon (Dihydro-zibeton).

48 gr Hexadecan-1,16-dicarbonsäure wurden ins Thoriumsalmz umgewandelt und dieses nach dem Trocknen zersetzt. Das erhaltene neutrale Zersetzungsprodukt wurde im Hochvakuum (0,3 mm) fraktioniert und dabei die folgenden Fraktionen abgetrennt:

1. 50—110°, 5 gr 2. 110—135°, 1,6 gr 3. 135—155°, 2,6 gr

4. 155—170°, 1,7 gr 5. 170—195°, 2 gr

Die höchste Fraktion scheidet etwas feste Bestandteile ab. Es wurde dann aus den Fraktionen 2—5 das Semicarbazon hergestellt. Aus den beiden mittleren derselben scheidet sich die Hauptmenge des Gesamtsemicarbazons ab. Der Rest wurde, wie in den vorhergehenden Abschnitten beschrieben ist, gewonnen. Es gelang hier, im Gegensatz zu allen anderen in dieser Abhandlung beschriebenen Ketonen, nicht, durch fortgesetztes Umkrystallisieren des Semicarbazons zu einem Präparat vom höchsten Smp. zu gelangen, sondern je nach der Konzentration der methylalkoholischen Lösung scheiden sich manchmal die tieferschmelzenden Anteile vorher ab. Um das höchstschmelzende Semicarbazon zu erhalten, ist es zweckmässig, möglichst viele Fraktionen zu bereiten und die höchstschmelzenden Anteile wieder für sich in Fraktionen zu zerlegen. Es konnte so bis zu einem Smp. von 187° vorgedrungen werden. Das so gewonnene Produkt war nach der Mischprobe mit dem Dihydro-zibeton-semicarbazone (Smp. 191°), die bei ca. 189° schmolz, identisch.

Analyse eines bei ca. 174° schmelzenden Semicarbazons:

3,390 mgr Subst. gaben 8,650 mgr CO₂ und 3,49 mgr H₂O

C₁₈H₃₈ON₃ Ber. C 69,85 H 11,41%

Gef. „ 69,61 „ 11,52%

Beim Spalten des Semicarbazons mit Oxalsäure wird ein teilweise krystallisierendes Keton gewonnen, in dem das Dihydro-zibeton

vorliegt, das einen Smp. von 63° aufweist. Das Produkt zeigt einen Geruch, der dem des aus Zibeton durch katalytische Hydrierung gewonnenen Körpers entspricht. Der Sdp. liegt bei ca. 145° (0,3 mm).

5,376 mgr Subst. gaben 15,925 mgr CO₂ und 6,30 mgr H₂O

C₁₇H₃₂O Ber. C 80,89 H 12,77%

Gef. „ 80,81 „ 13,11%

Oxydation. Beim Oxydieren des Ketons mit Chromsäure wurde ein festes Produkt erhalten; das nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Essigester bei 116° schmilzt und nach der Mischprobe mit der Pentadecan-1,15-dicarbonensäure identisch ist.

Cyclo-octadecanon.

95 gr Heptadecan-1,17-dicarbonensäure verwandelte man ins Thoriumsalz, das in der beschriebenen Weise zersetzt wurde. Die 58 gr neutraler Zersetzungsprodukte (saure waren keine entstanden) wurden durch zweimalige fraktionierte Destillation in folgende Anteile getrennt:
Bei 12 mm: 1. 50—85°, 2,5 gr 2. 85—125°, 5,9 gr 3. 125—160°, 4,6 gr
Bei 0,3 mm: 4. 120—140°, 2,5 gr 5. 140—160°, 3,1 gr 6. 160—180°, 8,0 gr
7. 180—210°, 3,0 gr

Die Fraktionen 3—7 wurden mit Semicarbazid-acetat behandelt. Die Fraktionen 7 und 3 geben kaum etwas Semicarbazon, das dagegen aus den anderen reichlich erhalten wurde. Die vollständige Gewinnung des Semicarbazons geschah in der oben beschriebenen Weise. Durch mehrfaches Umkrystallisieren aus Methylalkohol wird ein bei 184° schmelzendes Semicarbazon erhalten.

3,425 mgr Subst. gaben 8,850 mgr CO₂ und 3,59 mgr H₂O

2,614 mgr Subst. gaben 0,293 cm³ N₂ (18°, 737 mm)

C₁₈H₃₇ON₃ Ber. C 70,52 H 11,54 N 12,99%

Gef. „ 70,50 „ 11,73 „ 12,76%

Das gesamte Semicarbazon wurde in Produkte vom Smp. 184°, ca. 175°, 140—155° und 130—145° zerlegt.

Beim Spalten mit Oxalsäure wurden daraus die Ketone gewonnen. Die ersten beiden Präparate waren fest und die letzteren flüssig. Während die festen Ketone bei 157—159° (0,3 mm) sieden, zeigen die flüssigen einen weniger scharfen Sdp. von etwa 145° an. Das reinste Keton, das bei 71° schmilzt, besitzt einen schwachen, an Zibeton erinnernden Geruch, der bei den flüssigen Anteilen etwas stärker hervortritt.

Analyse des Cyclo-octadecanons vom Smp. 71°:

3,266 mgr Subst. gaben 9,700 mgr CO₂ und 3,74 mgr H₂O

C₁₈H₃₄O Ber. C 81,12 H 12,88%

Gef. „ 81,04 „ 12,81%

Oxydation. Beim Oxydieren des festen Ketons mit Chromsäure wurde ein völlig krystallinisches Oxydationsprodukt erhalten, das

nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Essigester bei 121° schmilzt und nach der Mischprobe mit der gleich schmelzenden Hexadecan-1,16-dicarbonsäure identisch ist.

3,755 mgr Subst. gaben 9,436 mgr CO₂ und 3,76 mgr H₂O

C₁₈H₃₄O₄ Ber. C 68,74 H 10,92%

Gef. „ 68,57 „ 11,20%

Auch der daraus gewonnene Methylester ist mit dem bei 56—57° schmelzenden Methylester derselben Säure nach Smp. und Mischprobe identisch.

Zürich, Chem. Institut der Eidg. Techn. Hochschule.
Genf, Laboratorium der Firma *M. Naef & Co.*

Préparation d'acides polyméthylène-dicarboniques de 11 à 19 atomes de carbone et de quelques-uns de leurs dérivés

par Philippe Chuit.

(18. III. 25.)¹⁾

La possession d'acides gras bibasiques de plus de 10 atomes de carbone, caractérisés par la position des carboxyles fixés symétriquement aux extrémités de la chaîne, ayant été nécessaire pour l'exécution du travail de M. le prof. *L. Ruzicka* sur la préparation de nouvelles cétones carbocycliques, on a cherché à se procurer ces acides par des méthodes dont l'emploi ne laissât aucun doute sur la constitution des produits obtenus.

Les glycols azélaïque et sébacique ont été pris comme corps de départ et la préparation des bromures de glycol, celle des acides en passant par les nitriles ou par condensation malonique, la réduction des éthers de ces acides en glycols supérieurs, ont permis, par l'emploi répété de ces opérations, d'arriver au but désiré.

Les acides bibasiques préparés ainsi avec la collaboration de MM. *Frédéric Bølsing*, *Jean Hausser* et *Georges Malet*, sont de 11 atomes à 19 atomes de carbone.

PRÉPARATION DES GLYCOLS AZÉLAÏQUE ET SÉBACIQUE ET DES BROMURES ET NITRILES QUI EN DÉRIVENT.

Glycol azélaïque ou Nonane-diol-1,9.



La préparation de ce glycol a déjà été réalisée par *Scheuble*, *Löbl*²⁾ en réduisant l'amide azélaïque par le sodium et l'alcool amylique.

¹⁾ Date du dépôt comme pli cacheté; ouvert par la rédaction, sur la demande de l'auteur, le 26. I. 26.

²⁾ M. 25, 1085 (1905).

La réduction des éthers diméthyl- ou diéthyl-azélaïques d'après le procédé de *Bouveault*, c'est à dire par le sodium en présence des alcools éthylique ou amylique bouillants, donne d'assez bons rendements et il n'y a aucune difficulté à extraire par l'éther le glycol du produit de la réaction après avoir chassé l'alcool employé. Il est ainsi presque pur et distille à 150—151° sous 8 mm. Recristallisé dans le benzène, il fond à 45,8°. Très soluble dans l'alcool et dans l'éther, insoluble dans l'éther de pétrole, soluble à chaud dans le benzène.

Rendement: En employant une quantité de sodium égale à celle de l'éther diméthyl-azélaïque et 10 fois plus d'alcool absolu, on obtient 63% du rendement théorique, sans tenir compte de la récupération de l'acide, tandis qu'en augmentant la quantité de sodium à 1½ fois celle de l'éther et celle de l'alcool absolu à 10 fois celle du métal, c'est à dire en prenant par exemple: 200 gr. d'éther, 300 gr. de sodium et 3 kil. d'alcool absolu, le rendement atteint 73% du rendement théorique.

L'éther diméthyl-azélaïque employé dans cette réduction a été produit par éthérisation de l'acide azélaïque en présence d'acide sulfurique et distille à 140° sous 8 mm.; $D_{15} = 1,006$, tandis que l'éther monométhylrique qui se forme comme produit accessoire passe à 185° sous 15 mm.; $D_{15} = 1,033$; il cristallise assez facilement et fond vers 25°.

<i>Ether diéthyl-azélaïque.</i>	Eb. 8 mm. = 154—155°
	D_{15} = 0,9756
<i>Ether monométhylrique.</i>	Eb. 15 mm. = 187—192°
	D_{15} = 1,020

Glycol sébacique ou Décane-diol-1, 10.



Il a été également préparé pour ces essais d'après la méthode de *Bouveault*¹⁾ mais le rendement n'a pas été tout à fait aussi bon que celui indiqué par cet auteur.

F. = 72°,2	Eb. 8 mm. = 170°
	Eb. 14 mm. = 175—176°

Dibromo-nonane-1, 9.



Se prépare facilement en dirigeant un courant d'acide bromhydrique sec dans le glycol azélaïque chauffé vers 150°. Rendement 90% de la théorie.

Eb. 9 mm. = 147—149°. Liquide ne cristallisant pas à -10°
Eb. 2 mm. = 121°; $D_{15} = 1,415$. $D_{30} = 1,403$.

Ce dibromure a déjà été préparé par *v. Braun* et *Danziger*²⁾ par l'action de l'acide bromhydrique sur le diméthoxy-nonane.

¹⁾ Bl. [3] 31, 1205 (1904).

²⁾ B. 45, 1974 (1912).

Dibromo-décane-1, 10.



Obtenu comme le nonane dibromé, en chauffant dans un courant d'acide bromhydrique le glycol sébacique à 130°. Rendement environ 90% de la théorie.

Bout à 161,1—162,4° sous 9 mm. F. = 27,4°

$D_{30} = 1,335$ $N_D^{30} = 1,49051$.

0,2008 gr. subst. ont donné 0,2544 gr. AgBr

$\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{Br}_2$	Calculé	Br 53,33%
	Trouvé	„ 53,86%

En traitant par du chlorure de calcium sec une préparation de dibromo-décane, dans laquelle on avait introduit une quantité insuffisante d'acide bromhydrique et après que le dibromure en avait été déjà autant que possible éloigné par cristallisation dans l'alcool absolu froid, on a isolé la *monobromhydrine du glycol sébacique*: $\text{BrCH}_2(\text{CH}_2)_8\text{CH}_2\text{OH}$ Eb. 8 mm. = 153—155°. $D_{15} = 1,188$.

Dinitrile: NC(CH₂)₉CN.

Déjà préparé par *v. Braun et Danziger*²⁾. Huile incolore passant à 189—190° sous 7 mm.

Dinitrile: NC(CH₂)₁₀CN.

Ce dinitrile a été obtenu par réaction du cyanure de potassium sur le dibromo-décane avec un rendement de 86% de la théorie. Eb. 8 mm. = 195°; F. = 16°.

Acide nonane-1,9-dicarbonique.



On l'a préparé par saponification du dinitrile: $\text{CN}(\text{CH}_2)_9\text{CN}$ par la potasse alcoolique, méthode déjà employée par *v. Braun et Danziger*. Fond à 111°, après plusieurs cristallisations dans le benzène.

0,1366 gr. subst. ont donné 0,3071 gr. CO_2 et 0,1131 gr. H_2O

$\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{O}_4$	Calculé	C 61,1	H 9,2%
	Trouvé	„ 61,30	„ 9,27%

Ether diméthylque. Eb. 3 mm. = 140—141°. $D_{15} = 0,990$

Ether diéthylque. Eb. 5 mm. = 165—166°. $D_{15} = 0,957$

Eb. 13 mm. = 173—175°.

Undécane-diol-1, 11 ou Undéca-méthylène-glycol.



Par réduction de l'éther diéthylque de l'acide nonane-dicarbonique par la méthode de *Bouveault*; après distillation de l'alcool, on extrait la solution alcaline à l'éther, et le glycol obtenu est distillé; il passe à 179—180° sous 13 mm et fond vers 50°; recristallisé dans le benzène, dans lequel il est peu soluble à froid, il fond à 51,2°, puis, après traitement à chaud à l'éther de pétrole, dans lequel il est insoluble, et

recristallisation dans le benzène, à 52,8°. Rendement: 66% de la théorie. En saponifiant le diacétate dont il est parlé plus loin, on obtient le même glycol distillant à 178° sous 12 mm. et fondant à 53° après cristallisation dans le benzène. Si on pousse encore plus loin les recristallisations dans le benzène, on finit par avoir un point de fusion à 62—62,5° pour ces glycols; pour le glycol obtenu par réduction, ce résultat n'a été obtenu qu'après cristallisation préalable dans l'alcool très dilué. Un point de fusion pris avec un mélange de ces glycols n'a pas donné de dépression.

0,1387 gr. subst. ont donné 0,3561 gr. CO₂ et 0,1603 gr. H₂O

C ₁₁ H ₂₄ O ₂	Calculé C	70,21	H	12,80%
	Trouvé	70,02	12,90%	

1,11-Dibromo-undécane.



Déjà préparé par *v. Braun et Danziger*¹⁾. Se forme avec un bon rendement par l'action de l'acide bromhydrique gazeux vers 130° sur le diméthoxy-undécane: CH₃O(CH₂)₁₁OCH₃ préparé lui même par condensation du magnésien de dibromo-nonane avec l'éther chlorométhylque.

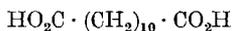
Ce dibromure distille sous 12 mm. à 179° et le diméthoxy-undécane à 130—135°.

Le passage du dibromo-nonane au dibromo-undécane se fait avec un rendement de 38% environ.

D₁₅ = 1,332.

En faisant bouillir pendant quelques heures ce dibromure avec de l'acétate de potasse et de l'acide acétique, il y a production du *diacétate de glycol*: C₂H₃O₂(CH₂)₁₁O₂H₃C₂, huile incolore ne cristallisant pas par refroidissement avec de la glace, distillant à 181—183° sous 13 mm.; D₁₅ = 0,964.

Acide décane-1,10-dicarbonique.



Cet acide a été déjà obtenu par plusieurs procédés et le moyen de préparation qui a été employé ici, est sensiblement le même que celui décrit par *v. Braun*²⁾; il en diffère seulement par le remplacement du 1,10-di-iodure du décane comme point de départ par le 1,10-dibromo-décane et par le mode de saponification du dinitrile.

L'acide *décane-1,10-dicarbonique* a été produit par saponification du dinitrile par une solution de potasse alcoolique étendue d'eau avec un rendement d'environ 70% théorique calculé sur le glycol sébacique; cristallisé dans l'eau; il fond à 127,8—128°.

0,1510 gr. subst. ont donné 0,3479 gr. CO₂ et 0,1305 gr. H₂O

C ₁₂ H ₂₂ O ₄	Calculé C	62,6	H	9,5%
	Trouvé	62,81	9,67%	

¹⁾ B. 45, 1977 (1912).

²⁾ B. 42, 4550 (1909).

Son éther diméthylrique bout à 167—169° sous 9 mm.; cristaux blancs fondant à 31°.

L'éther diéthylrique bout à 165—166° sous 3,5 mm.

$D_{20} = 0,849$; se prend en masse de cristaux blancs fondant vers 16°.

Dodécane-1,12-diol ou Dodéca-méthylène-glycol.



A été préparé par réduction de l'éther diméthylrique de l'acide décaméthylène-dicarbonique au moyen de sodium et de l'alcool absolu à chaud. La séparation du glycol n'est pas facile, les solutions aqueuses du sel de l'acide non réduit étant gélatineuses. En employant 130 gr. d'éther diméthylrique, 1000 gr. d'alcool absolu et 90 gr. de sodium, on a retiré 39 gr. de glycol, soit 30% sur le poids de l'éther employé.

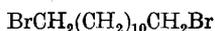
Ce glycol distille vers 185° sous 8 mm. et fond à 79,2° après plusieurs recristallisations dans le benzène.

0,1365 gr. subst. ont donné 0,3562 gr. CO_2 et 0,1596 gr. H_2O

$\text{C}_{12}\text{H}_{26}\text{O}_2$ Calculé C 71,29 H 12,87%

Trouvé „ 71,17 „ 12,90%

1,12-Dibromo-dodécane.



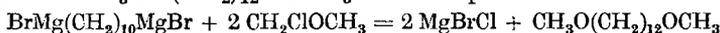
Son dibromure, le 1,12-dibromo-dodécane, s'obtient avec un rendement proche du rendement théorique en dirigeant de l'acide bromhydrique sec dans le glycol chauffé à 120°.

Eb. 8 mm. = 177—180°; F. = 36,8°; cristallise bien dans l'alcool en redonnant le même point de fusion.

Une autre préparation de ce dibromure a été faite en utilisant la méthode synthétique employée par M. Dionneau¹⁾ pour l'obtention de glycols biprimaires $\text{HO} \cdot (\text{CH}_2)_{n+2} \cdot \text{OH}$, à l'aide des dérivés halogénés $\text{X} \cdot (\text{CH}_2)_n \cdot \text{X}$ inférieurs de deux degrés.

On fait le magnésien de 300 gr. de dibromo-décane dissous dans 250 gr. d'éther absolu et 150 gr. de benzène, en ajoutant peu à peu cette solution à 48 gr. de magnésium recouverts d'éther absolu, en refroidissant; puis le métal étant dissous, on chasse l'éther qu'on remplace par 150 gr. de benzène et fait couler lentement et en agitant 164 gr. d'éther méthylrique chloré étendu lui-même de benzène, dans la mixture magnésienne bien refroidie. Pour terminer la réaction, on chauffe ensuite un peu sur le bain-marie, le mélange qui se prend en masse; on décompose par l'eau et la glace, lave la couche huileuse, puis après avoir chassé le benzène, on distille le produit obtenu.

L'éther $\text{CH}_3\text{O} \cdot (\text{CH}_2)_{12} \cdot \text{OCH}_3$ obtenu par la réaction:



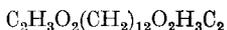
passé à 155—160° sous 15 mm. avec un rendement de 53% de la théorie, et il est facilement transformé en dibromo-dodécane avec un rendement de 40% sur le poids du dibromo-décane employé, en le chauffant vers 160° dans un courant d'acide bromhydrique sec.

¹⁾ Bl. [4] 7, 327 (1910).

Même point de fusion que le dibromure préparé à partir du dodécane-diol.

Ce procédé a certains avantages et permet par exemple de monter du dibromo-décane jusqu'à l'acide tétradécaméthylène-dicarboxylique sans réduction *Bouveault*, ce qui est très avantageux, vu le mauvais rendement et la difficulté de retirer les glycols des réductions des éthers de ces acides bibasiques supérieurs.

Ce dibromo-dodécane, chauffé avec de l'acétate de potasse et de l'acide acétique à l'ébullition, donne un diacétate:



distillant à 189—190° sous 10 mm., cristaux blancs, F. = 36°, qui par saponification donne bien le même glycol dodéca-méthylénique de F. = 79,2°, Eb. 12 mm. = 189°, que celui que fournit la réduction de l'éther de l'acide décacméthylène-dicarbonique. Si l'on fait encore plusieurs cristallisations de ce produit dans le benzène, on finit par obtenir le point de fusion de 80,8°.

Acide undécane -1,11-dicarbonique ou brassylique.



La préparation de l'acide brassylique a été déjà l'objet de nombreux travaux: *Hausknecht*¹⁾, puis *Oskar v. Grossmann*²⁾ ont d'abord obtenu cet acide par oxydation de l'acide béhénolique par l'acide nitrique fumant; *Filetti et Ponzio*³⁾ par celle de l'acide érucique par le même acide nitrique; *Kraft et Seldis*⁴⁾, *Walker et Lumsden*⁵⁾ condensent l'éther méthylique de l'acide 11-brom-undécanoïque avec l'éther malonique sodé, saponifient l'éther formé et chauffent jusqu'à 114° l'acide tricarbonique résultant de cette saponification; *v. Braun et Danziger*⁶⁾ saponifient avec la potasse alcoolique le dinitrile provenant de l'action du cyanure de potassium sur le 1,11-dibromo- ou le 1,11-diiodo-undécane; *Jegorow*⁷⁾ décompose par l'acide chlorhydrique fumant avec formation des acides brassylique et pélargonique, le produit d'addition formé par le traitement de l'acide érucique avec les vapeurs nitreuses; *Alfred Eckert*⁸⁾ signale la formation des acides brassylique et pélargonique par fusion potassique de l'acide dioxy-béhénique; *Holde et Zadek*⁹⁾ ozonisent une solution chloroformique d'acide érucique ou d'acide brassidique; enfin *Barrowcliff, Power*¹⁰⁾ signalent la formation de l'acide brassylique en oxydant l'acide de l'huile de Chaulmoogra par le permanganate.

Pour la préparation de cet acide, on a pratiqué ici la condensation de l'éther malonique sodé simultanément aux deux extrémités de la

¹⁾ A. 143, 45 (1867).

²⁾ B. 26, 639 (1893).

³⁾ J. pr. [2] 48, 323 (1893).

⁴⁾ B. 33, 3573 (1900).

⁵⁾ Soc. 79, 1196 (1901).

⁶⁾ B. 45, 1978 (1912).

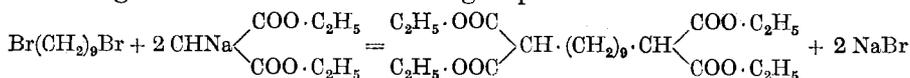
⁷⁾ J. pr. [2] 86, 539 (1912).

⁸⁾ C. 1917, I. 739.

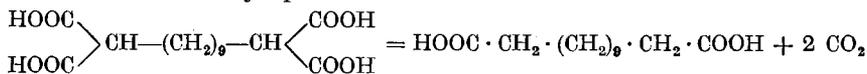
⁹⁾ B. 56, 2052 (1923).

¹⁰⁾ Soc. 91, 569 (1907).

chaîne du 1,9-dibromo-nonane et on a réalisé ainsi, en une seule fois un allongement de la chaîne de 4 groupements carbonés :



Après saponification de l'éther, l'acide libre tétracarboxylique chauffé fournit l'acide brassylique :



On dissout 97 gr. de sodium dans 1000 gr. d'alcool absolu et verse le produit dans 660 gr. d'éther malonique refroidi; le tout se prend en une masse à laquelle on ajoute peu à peu en remuant constamment 500 gr. de dibromure azélaïque; le mélange est ensuite chauffé sur le bain-marie pendant une journée ou chauffé pendant quelques heures vers 125° en autoclave, puis saponifié par 500 gr. de potasse caustique; la solution alcaline de l'acide tétracarboxylique est extraite par l'éther pour la débarrasser d'un peu d'impuretés et l'acide, après avoir été mis en liberté par addition d'acide chlorhydrique, est retiré lui-même par l'éther; après lavage à l'eau de cette solution, on chasse l'éther qui laisse l'acide, qu'on chauffe alors lentement jusque vers 180°, c'est à dire tant qu'il y a dégagement de bioxyde de carbone. On obtient 410 gr. d'acide dicarbonique brut, qu'on éthérifie directement avec l'alcool méthylique et l'acide sulfurique; on obtient ainsi 340 gr. d'éther diméthylique distillé une fois et fondant à 30°.

Si l'on purifie l'acide brut par dissolution dans le carbonate de sodium, et extraction de la solution alcaline par l'éther avant de remettre l'acide en liberté, l'acide brassylique purifié ainsi fond vers 102° et donne par éthérification un éther diméthylique fondant à 32° et distillant à 192—194° sous 11 mm. Recristallisé dans l'alcool étendu cet éther fond à 33,2°.

L'acide lui-même purifié par cristallisation dans le benzène fond à 113—113,2°.

Son éther diéthylique cristallise et fond à 20°; Eb. 12 mm. = 204°.

Tridécane-1,13-diol ou Tridéca-méthylène-glycol.



La réduction de l'éther diméthylique de l'acide brassylique par la méthode de *Bouveault* exige un alcool absolu de très bonne qualité, car une proportion même très minime d'eau provoque pendant l'opération, une précipitation de sel insoluble gênant l'action du métal et le rendement en glycol est mauvais.

L'emploi d'un alcool tout à fait exempt d'eau permet par contre d'éviter cette précipitation et le rendement obtenu en glycol distillé a été de 54,5% du rendement théorique, en employant 200 gr. d'éther diméthyl-brassylique, 300 gr. de sodium et 3 kil. d'alcool absolu.

Le glycol brassylique peut être extrait par l'éther ou le benzène bouillant de la solution alcaline après distillation de l'alcool et addition d'eau; il distille à 195—197° sous 10 mm. et fond après cristallisation dans le benzène à 74,4°; traité par l'éther de pétrole, recristallisé dans l'alcool dilué, puis dans le benzène, il fond finalement à 76,4—76,6°.

0,1659 gr. subst. ont donné 0,4374 gr. CO₂ et 0,1925 gr. H₂O

C ₁₃ H ₂₈ O ₂	Calculé C	72,22	H	12,96%
	Trouvé „	71,90	„	12,90%

1, 13-Dibromo-tridécano.



Obtenu par l'action de l'acide bromhydrique gazeux sur le glycol chauffé vers 150—160°. Rendement 93% de la théorie.

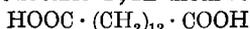
Ce dibromure distille à 185—187° sous 9 mm. et fond vers 8 à 10°; D₁₅ = 1,276.

0,2155 gr. subst. ont donné 0,2349 gr. AgBr

C ₁₃ H ₂₆ Br ₂	Calculé Br	46,72%
	Trouvé „	46,40%

Ce dibromure a été préparé également par la méthode de *Grignard* en faisant réagir l'éther chlorométhylique sur le magnésien d'un dibromo-undécane obtenu lui-même par la même méthode et en dirigeant de l'acide bromhydrique gazeux dans le diméthoxy-tridécano formé de cette manière et chauffé à 130°. Ce dibromure passe à 188—192° sous 13 mm.; D₁₅ = 1,275.

Acide dodécane-1, 12-dicarbonique.



Cet acide a été obtenu par *Barrowcliff, Power*¹⁾ à côté d'autres produits dans l'oxydation de l'acide de l'huile de Chaulmoogra au moyen de permanganate en solution alcaline; par *Brown et Walker*²⁾ en électrolysant une solution aqueuse du sel de potassium de l'éther monoéthylique de l'acide subérique; par *Franke et Hankam*³⁾ par l'action de l'éther malonique sodé sur le dibromure du glycol 1, 10-décaméthylénique; enfin, par *v. Braun et Sobecki*⁴⁾ en faisant réagir l'acide carbonique sur le magnésien du dibromo-butane et sur celui du diiodo-décane.

On a employé en partant du dibromo-décane et de l'éther malonique sodé, le procédé déjà décrit pour la préparation de l'acide brassylique.

La décomposition de l'acide tétracarbonique avec départ de bioxyde de carbone a surtout lieu vers 150°; l'acide dicarbonique restant est dur et cassant; le rendement est voisin de la théorie, mais diminue beaucoup par la purification qui a été essayée par plusieurs méthodes dont la meilleure a semblé être la purification par la cristallisation de l'éther diméthylique.

¹⁾ Soc. **91**, 568 (1907).

²⁾ A. **261**, 123 (1891).

³⁾ M. **31**, 177—89 (1910).

⁴⁾ B. **44**, 1918 (1911).

L'acide brut est étherifié par l'alcool méthylique et l'acide sulfurique; on traite l'éther à l'eau puis au carbonate de sodium pour lui enlever les parties non entièrement étherifiées; on le distille, puis le cristallise plusieurs fois dans l'alcool méthylique; l'éther diméthylique fond alors à 43° et distille à 193—194° sous 8 mm.

En le saponifiant et mettant l'acide en liberté à l'ébullition par l'acide chlorhydrique on obtient l'acide qui, recristallisé dans l'alcool, fond à 123—124°. Rendement = 70% environ du rendement théorique. L'acide dodécane-1,12-dicarbonique présente après plusieurs recristallisations dans l'éther acétique, le benzène et l'acétone un point de fusion constant à 125,8°.

0,1395 gr. subst. ont donné 0,3323 gr. CO₂ et 0,1273 gr. H₂O

C ₁₄ H ₂₈ O ₄	Calculé	C 65,1	H 10,1%
Trouvé	„	64,96	„ 10,21%

Tétradécane-1,14-diol ou Tétradéca-méthylène-glycol.



L'observation qui a été faite à propos de la réduction de l'éther brassylique peut être répétée ici, car il n'est possible de conserver un mélange clair pendant la réduction de l'éther diméthylique de l'acide dodécane-1,12-dicarbonique, qu'en employant un alcool tout à fait exempt d'eau; le glycol a été extrait du produit de la réduction par le benzène bouillant. Rendement: 50 à 55% du rendement théorique suivant la quantité plus ou moins grande de sodium employée.

Ce glycol distille à 200° sous 9 mm.; cristallisé dans le benzène il fond à 84,8°.

0,1678 gr. subst. ont donné 0,4476 gr. CO₂ et 0,1946 gr. H₂O

C ₁₄ H ₃₀ O ₂	Calculé	C 73,04	H 13,04%
Trouvé	„	72,76	„ 12,99%

1,14-Dibromo-tétradécane.



Par l'action de l'acide bromhydrique sec sur le glycol vers 130—140°; très bon rendement.

Ce dibromure distille sous 8 mm. à 190—192°.

Recristallisé dans l'alcool absolu, il fond à 50,4°.

On l'a obtenu également par réaction de l'éther chlorométhylique sur le magnésien du dibromo-dodécane. Cette réaction provoque beaucoup moins de chaleur que celle fournie par le magnésien du dibromo-décane. Le corps: diméthoxy-tétradécane qui passe à 160—173° sous 8 mm. est transformé en dibromo-tétradécane par l'acide bromhydrique à 130—150°; après distillation et purification par cristallisation dans l'alcool, ce dibromure fond à 50° et son mélange avec le dibromure provenant du glycol, ne donne pas de dépression du point de fusion. Rendement en produit recristallisé dans l'alcool: 42% sur le dibromure employé comme matière première.

Le diméthoxy-tétradécane: $\text{CH}_3\text{O}(\text{CH}_2)_{14}\text{OCH}_3$ pur, distille à 170—171° sous 10 mm.; c'est une huile de $D_{15} = 0,895$ qui cristallise assez facilement; les aiguilles blanches obtenues par recristallisation dans l'alcool fondent à 23,3°.

0,1771 gr. subst. ont donné 0,4818 gr. CO_2 et 0,2114 gr. H_2O

$\text{C}_{16}\text{H}_{34}\text{O}_2$ Calculé C 74,42 H 13,18%

Trouvé „ 74,20 „ 13,26%

Acide tridécane-1,13-dicarbonique.



Cet acide n'est pas connu. On l'a préparé par condensation de l'éther malonique sodé, avec le 1,11-dibromo-undécane, en chauffant le mélange pendant 6 h. en autoclave à 120° et saponification directe de l'éther dimalonique formé. L'acide est chauffé, le dégagement de bioxyde de carbone commence vers 110°, a lieu surtout vers 150° et finit vers 190°.

L'acide dicarbonique est purifié par distillation de son éther méthylique et cristallisation de l'acide même dans le benzène. Il fond à 111°; après plusieurs recristallisations successives de cet acide dans l'éther acétique, l'alcool, l'acétone, puis de nouveau le benzène, le point de fusion monte peu à peu jusqu'à 114,6—114,8°.

0,1611 gr. subst. ont donné 0,3889 gr. CO_2 et 0,1493 gr. H_2O

$\text{C}_{15}\text{H}_{28}\text{O}_4$ Calculé C 66,17 H 10,30%

Trouvé „ 65,81 „ 10,30%

Ether diméthylique. Eb. 11 mm. = 203—205°; cristallise de l'alcool en paillettes blanches fondant à 43°.

Ether diéthylique. Eb. 3 mm. = 192—193°; F. = 30° (non recristallisé).

Pentadécane-1,15-diol ou Pentadéca-méthylène-glycol.



En chauffant la monobromhydrine $\text{BrCH}_2(\text{CH}_2)_{13}\text{CH}_2\text{OH}$ avec de l'acétate de potasse et de l'acide acétique à l'ébullition pendant 6 h., il y a production d'un composé acétylé fondant à 36°, dont le rendement et le dosage, par saponification, montrent qu'il s'agit d'un produit diacétylé; le glycol obtenu par saponification de ce dérivé diacétylé fond à 87° après plusieurs cristallisations dans le benzène.

0,1448 gr. subst. ont donné 0,3921 gr. CO_2 et 0,1735 gr. H_2O

$\text{C}_{15}\text{H}_{32}\text{O}_2$ Calculé C 73,77 H 13,11%

Trouvé „ 73,85 „ 13,32%

1,15-Dibromo-pentadécane.



Obtenu par la méthode de *Grignard* en employant le magnésien du 1,13-dibromo-tridécane et l'éther chlorométhylique; le diméthoxy-pentadécane passe vers 190° à 15 mm.; on le traite à l'acide bromhydrique vers 140°; lorsque ce traitement est insuffisant on obtient un peu de monobromhydrine qui cristallise.

Monobromhydrine $\text{BrCH}_2(\text{CH}_2)_{13}\text{CH}_2\text{OH}$. Fond après plusieurs cristallisations dans l'éther de pétrole à 59—60°.

0,2005 gr. subst. ont donné 0,1250 gr. AgBr

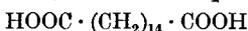
$\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{OBr}$ Calculé Br 26,53%

Trouvé „ 26,06%

Le dibromure distille à 215—225° sous 15 mm. et fond à 15°.

Rendement 36% calculé sur le poids du dibromo-tridécané employé.

Acide tétradécane-1,14-dicarbonique ou thapsique.



Il a été extrait des racines de *Thapsia garganica* par *Canzoneri*¹⁾; *Bougault*²⁾ l'a obtenu par oxydation de l'acide junipérique avec l'acide chromique; *Stosius* et *Wiesler*³⁾, puis *Carmichael*⁴⁾ l'ont produit en électrolysant l'éther-sel de l'acide azélaïque.

On l'a préparé par condensation de l'éther malonique sodé avec le 1,12-dibromo-dodécane.

L'acide est d'abord purifié par dissolution dans une solution de carbonate de sodium et extraction à l'éther de cette solution; après l'avoir remis en liberté par l'acide chlorhydrique et cristallisé dans de l'alcool, il fond à 119—122°. Son éther diméthylque, recristallisé dans l'alcool et saponifié fournit un acide fondant à 123,5°, puis après plusieurs recristallisations dans l'éther acétique, le benzène et l'acétone, à 124—124,2°.

L'éther diméthylque cristallise dans l'alcool en paillettes blanches fondant à 51,6°

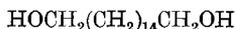
0,2000 gr. subst. ont donné 0,5032 gr. CO_2 et 0,1892 gr. H_2O

$\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{O}_4$ Calculé C 68,77 H 10,82%

Trouvé „ 68,62 „ 10,50%

L'éther diéthylique fond à 39° d'après *Bougault*.

Hexadécane-1,16-diol ou Hexadéca-méthylène-glycol.



Obtenu par la méthode de *Grignard* par la condensation de l'éther chlorométhylque avec le magnésien du 1,14-dibromo-tétradécane. Ce dibromure ne donne pas très facilement une réaction avec le magnésium activé en présence d'éther, mais en chauffant cependant le mélange à 30—35°, le métal se dissout alors assez bien; après addition de l'éther chlorométhylque on chauffe encore le tout pendant 1 h. sur le bain-marie.

Le diméthoxy-hexadécane pur: $\text{CH}_3\text{O}(\text{CH}_2)_{16}\text{OCH}_3$ passe à 174—176° sous 3 mm.; il est solide et cristallise de l'alcool en aiguilles plates blanches fondant à 32°.

$\text{C}_{18}\text{H}_{38}\text{O}_2$ Calculé C 75,52 H 13,28%

Trouvé „ 75,28 „ 13,33%

¹⁾ G. 13, 514 (1883).

³⁾ C. 1920, III. 710.

²⁾ C. r. 150, 874—876 (1910).

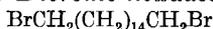
⁴⁾ C. 1923, I. 502.

En faisant bouillir 10 gr. de dibromo-hexadécane avec 10 gr. d'acétate de potassium et 50 cm³ d'acide acétique glacial pendant 10 h. on obtient 9 gr. de *diacétate de l'hexadécane-diol*: C₂H₃O₂(CH₂)₁₆O₂H₃C₂ qui, recristallisé dans l'alcool et l'acétone, donne des petits cristaux blancs fondant à 47,2°.

Ce diacétate saponifié avec la potasse alcoolique fournit le glycol; celui-ci distille à 195—200° sous 4 mm. et son point de fusion monte peu à peu par la recristallisation répétée du produit dans le benzène de 88,5° à 91,4° où il reste constant; ce glycol cristallise du benzène en petites aiguilles transparentes et de l'alcool en larges lamelles soyeuses.

0,1626 gr. subst. ont donné 0,4420 gr. CO₂ et 0,1925 gr. H₂O
 C₁₆H₃₄O₂ Calculé C 74,42 H 13,18%
 Trouvé „ 74,14 „ 13,15%

1, 16-Dibromo-hexadécane.



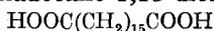
En traitant le diméthoxy-hexadécane chauffé à 170° par l'acide bromhydrique sec; distille à 204—205° sous 4 mm. Cristallisé dans l'alcool il fond d'abord à 55°, puis après plusieurs recristallisations, il donne de belles aiguilles transparentes fondant à 56—56,2°.

0,1740 gr. subst. ont donné 0,1692 gr. AgBr
 C₁₆H₃₂Br₂ Calculé Br 41,66% Trouvé Br 41,88%

Le rendement en dibromure est de 41,5% rapporté au poids du dibromo-tétradécane d'où l'on est parti.

Ce dibromure ne se prête pas à la formation d'un composé magnésien, en présence de magnésium activé et d'éther.

Acide pentadécane-1,15-dicarbonique.



Encore inconnu.

Il a été préparé à partir du 1,13-dibromo-tridécane et de l'éther malonique sodé.

Après saponification de l'éther dimalonique on extrait la solution à l'éther; l'acide mis en liberté par l'acide chlorhydrique est chauffé jusqu'à 190°, puis on éthérifie l'acide bibasique par l'alcool méthylique en présence d'acide sulfurique.

Cet éther diméthylique, distillé et cristallisé dans l'alcool, donne par saponification un acide fondant à 110° qui, après plusieurs recristallisations dans l'alcool méthylique, forme de petites paillettes blanches présentant un point de fusion fixe à 118°.

0,1674 gr. subst. ont donné 0,4163 gr. CO₂ et 0,1610 gr. H₂O
 C₁₇H₃₂O₄ Calculé C 68,00 H 10,66%
 Trouvé „ 67,82 „ 10,68%

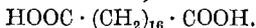
Ether diméthylique. Paillettes blanches brillantes fondant à 52,3° et distillant à 235° sous 15 mm.

0,1588 gr. subst. ont donné 0,4020 gr. CO₂ et 0,1546 gr. H₂O
 C₁₉H₃₆O₄ Calculé C 69,60 H 10,94%
 Trouvé „ 69,04 „ 10,82%

Ether diéthylique. Eb. 3 mm. = 209—210°.

Point de fusion brut: 40,4°; après recristallisation dans l'alcool: 41,6°; cristaux nacrés.

Acide hexadécane-1,16-dicarbonique.



Cet acide a déjà été préparé par l'électrolyse d'une solution aqueuse du sel de potassium de l'éther monoéthylique de l'acide sébacique¹⁾.

On l'a obtenu par l'action de l'éther malonique sodé sur le 1,14-dibromo-tétradécane et traitement subséquent analogue à celui de la préparation des acides précédents.

La purification de cet acide a été également faite en utilisant la cristallisation de l'éther méthylique dans l'alcool. Il fond à 121° (B. et W. indiquent 118°).

Par saponification d'un éther méthylique purifié fondant à 59°, l'acide qui en provient fond d'abord à 123—123,4°, puis après recristallisations dans divers dissolvants, alcool méthylique, éther acétique et benzène, finalement à 124,6°—124,8°.

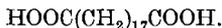
3,566 mgr. subst. ont donné 9,01 mgr. CO₂ et 3,59 mgr. H₂O

C ₁₈ H ₃₄ O ₄	Calculé	C 68,74	H 10,91%
	Trouvé	„ 68,95	„ 11,27%

L'éther diméthylique distille à 205—207° sous 3 mm. et fond d'abord à 57° puis après plusieurs recristallisations dans les alcools méthylique et éthylique à 60°.

L'éther diéthylique distille à 201—204° sous 1,5 mm., fond brut à 47° et après plusieurs recristallisations dans l'alcool à 48,2°, température à laquelle le point de fusion reste constant (B. et W. indiquent le point de fusion 43°); cristaux blancs nacrés.

Acide heptadécane-1,17-dicarbonique.



Se trouve à l'état de glycéride dans la cire du Japon, mais n'a pas été obtenu à l'état pur²⁾.

On l'a préparé comme les précédents acides par la synthèse malonique en partant du 1,15-dibromo-pentadécane.

La purification de l'acide a eu lieu également en faisant l'éther diméthylique de l'acide heptadécane-dicarbonique qu'on distille et recristallise dans l'alcool méthylique ou dans un mélange d'alcool méthylique et d'acétone; le point de fusion de cet éther qui est d'abord à 54°, monte jusqu'à 57°, puis après plusieurs recristallisations dans les alcools méthylique et éthylique reste à 60,2°.

L'acide recristallisé dans le benzène ou l'acétone fond à 114°. Obtenu d'un éther déjà très pur et recristallisé plusieurs fois dans le benzène, l'acétone et l'éther acétique, cet acide donne finalement un point de fusion à 119,2°.

0,1142 gr. subst. ont donné 0,2920 gr. CO₂ et 0,1158 gr. H₂O

C ₁₉ H ₃₆ O ₄	Calculé	C 69,51	H 10,98%
	Trouvé	„ 69,73	„ 11,26%

¹⁾ Brown et Walker, A. 261, 125 (1891).

²⁾ Schaal, B. 40, 4787 (1907).

L'éther diméthylque bout à 212—213° sous 3 mm. et fond à 60,2°; paillettes blanches brillantes.

L'éther diéthylque distille à 212—213° sous 1,5 mm.; il fond brut à 47,5° et après plusieurs recristallisations dans l'alcool à 49,2°; paillettes blanches nacrées.

On trouvera dans les tableaux qui suivent des courbes établies par M. le Dr. Malet d'après 1^o) les points de fusion des acides méthylène-dicarboxyliques symétriques de 4 à 19 atomes de carbone, 2^o) ceux de leurs éthers diméthylques et diéthylques, et 3^o) ceux des glycols correspondants.

I. Points de fusion des acides méthylène-dicarboxyliques symétriques:
 $\text{HOOC}(\text{CH}_2)_x\text{COOH}$.

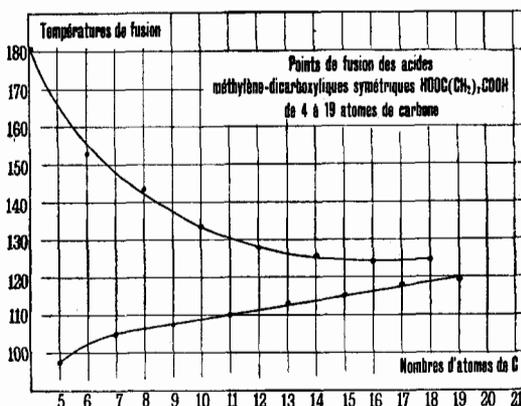


Fig. 1

Remarque: Les points de fusion s'abaissent régulièrement avec l'augmentation du nombre d'atomes de carbone pour les acides pairs, tandis que le phénomène contraire a lieu pour les acides impairs, de telle façon que les deux courbes d'abord très divergentes finissent par se rapprocher avec tendance à se confondre.

II. Points de fusion des éthers diméthylques et diéthylques des acides dicarboxyliques symétriques de 10 à 19 atomes de carbone.

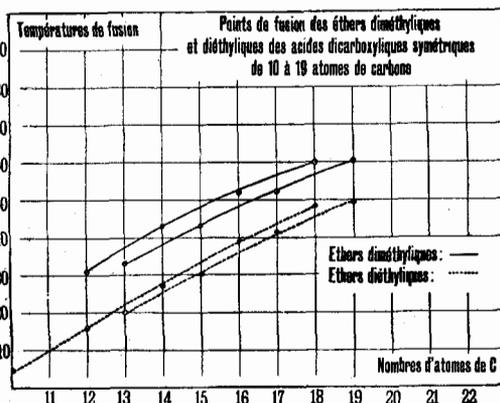


Fig. 2

Remarques: a) Les points de fusion des éthers méthyliques des acides pairs montent avec l'augmentation du nombre d'atomes de carbone de ces acides et fournissent une courbe assez régulière; les éthers des acides impairs se comportent de même; comme, d'autre part, le point de fusion de l'éther d'un acide impair n'est pas situé à mi-chemin entre les points de fusion des éthers des deux acides pairs voisins, mais en un point plus proche du point de fusion du terme inférieur, il en résulte deux courbes parallèles.

b) On peut faire les mêmes observations pour les éthers diéthyliques.

c) L'éther diméthylque de l'acide sébacique F. = 36° non indiqué dans le tableau, se comporte d'une façon anormale.

III. Points de fusion des glycols symétriques: $\text{HO}(\text{CH}_2)_x\text{OH}$ de 4 à 16 atomes de carbone.

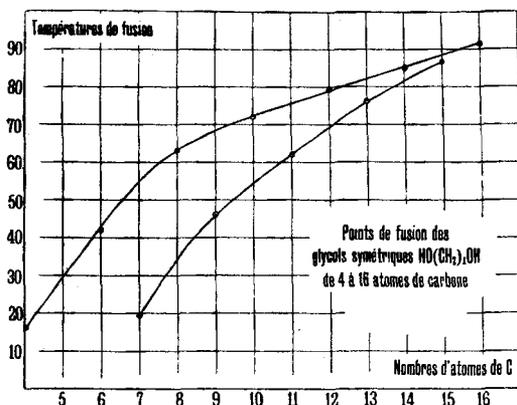


Fig. 3

Remarque: Les points de fusion montent avec le nombre d'atomes de carbone des glycols pairs et impairs; les points de fusion de ces glycols donnent deux courbes parallèles au début mais qui tendent à se confondre vers les glycols de 15 et 16 atomes de carbone, par suite de la diminution de l'intervalle entre les points de fusion des glycols pairs et impairs.

Laboratoires de la maison *Chuit, Naef & Cie, M. Naef & Cie succ.*
à Genève.

Elektrochemische Oxydation von im Kern chlorierten aromatischen Kohlenwasserstoffen

von Fr. Fichter und Max Adler¹⁾.

(30. I. 26.)

Im Anschluss an die Untersuchung der elektrochemischen Oxydation aromatischer, im Kern durch Cyan²⁾ oder durch Jod³⁾ substituierter Kohlenwasserstoffe liessen wir den anodischen Sauerstoff einwirken auf Chlorbenzol, auf p-Chlortoluol, und auf o,p-Dichlortoluol, und prüften ferner die p-Chlorbenzoesäure und die o,p-Dichlorbenzoesäure darauf, ob sie (bezw. ihre Alkalisalze) an der Anode die Kolbe'sche Kohlenwasserstoffsynthese durchzuführen erlauben.

1. Chlorbenzol.

5 gr Chlorbenzol wurden durch einen kolbenförmigen, gleichzeitig als Kathode dienenden Bleirührer in 200 cm³ 2-n. Schwefelsäure fein suspendiert und (ohne Diaphragma) in einem innen elektrolytisch voroxydierten, als Anode wirkenden Bleitopf, der von aussen durch laufendes Wasser gekühlt war, mit 0,01 Amp./cm² Stromdichte oxydiert. Es entstanden Chinon und Bernsteinsäure; Brenzcatechin war höchstens in Spuren nachzuweisen. Das Chlor des Chlorbenzols fand sich als Chlorion im Elektrolyten. Die Bernsteinsäure ist ein bekanntes Abbauprodukt des Chinons⁴⁾, sofern man das letztere ohne Diaphragma elektro-oxydiert, indem die primär entstehende Fumarsäure an der Kathode hydriert wird.

Das Fehlen von Brenzcatechin unter den Oxydationsprodukten führt uns, ganz analog wie beim Jodbenzol⁵⁾, zur Annahme, der Eingriff des Sauerstoffs finde in der p-Stelle zum Chloratom statt, unter intermediärer Bildung von p-Chlorphenol, das dann seinerseits leicht und glatt unter Herauswerfen des Chlors zu Chinon oxydiert wird. Die Brauchbarkeit dieser Hypothese ergibt sich aus der Tatsache, dass p-Chlorphenol bei der elektrochemischen Oxydation dieselben Stoffe, wie Chlorbenzol, aber in viel besserer Ausbeute liefert, was aus Parallelversuchen hervorgeht, deren Resultate in 5 Tabellen folgen; die Stromausbeute wurde ermittelt durch gravimetrische Bestimmung des Chlorions (in Tab. I—IV) oder durch jodometrische Bestimmung des Chinons (Tab. V).

¹⁾ Die ausführliche handschriftliche Dissertation des Hrn. M. Adler kann in der Anstalt für Anorganische Chemie an der Universität Basel eingesehen werden.

²⁾ Fr. Fichter und Gustav Grisard, Helv. 4, 928 (1921).

³⁾ Fr. Fichter und Paul Lotter, Helv. 8, 438 (1925).

⁴⁾ Vgl. Fr. Fichter und Franz Ackermann, Helv. 2, 583 (1919).

⁵⁾ Helv. 8, 438 (1925).

Tabelle I

11 gr = 0,1 Mol. Chlorbenzol in 400 cm³ n. H₂SO₄; anodische Stromdichte 0,0036 Amp./cm²; kein Diaphragma.

Amp.-Sek.	Cl' ber.	Cl' gef.	Stromausbeute
8083	0,7426 gr	0,0395 gr	5,33%
10492	0,9638 gr	0,0486 gr	5,04%
18566	1,7056 gr	0,0589 gr	3,45%
24821	2,3801 gr	0,0495 gr	1,91%
30139	2,7706 gr	0,0291 gr	1,06%

Tabelle II

6,42 gr = 0,05 Mol. p-Chlorphenol in 200 cm³ n. H₂SO₄; anodische Stromdichte 0,0036 Amp./cm²; kein Diaphragma.

Amp.-Sek.	Cl' ber.	Cl' gef.	Stromausbeute
270	0,0496 gr	0,0199 gr	40,12%
530	0,0975 gr	0,0381 gr	39,07%
1660	0,3055 gr	0,0653 gr	21,37%
4224	0,7762 gr	0,0878 gr	11,31%

Tabelle III

Ansatz und Stromdichte wie bei Tabelle I; Diaphragma.

Amp.-Sek.	Cl' ber.	Cl' gef.	Stromausbeute
448	0,0412 gr	0,0092 gr	22,35%
1173	0,1078 gr	0,0094 gr	8,72%
2543	0,2336 gr	0,0042 gr	1,80%
4903	0,4504 gr	0,0061 gr	1,36%

Tabelle IV

Ansatz und Stromdichte wie bei Tabelle III; Diaphragma.

Amp.-Sek.	Cl' ber.	Cl' gef.	Stromausbeute
355	0,0651 gr	0,0540 gr	82,89%
533	0,0978 gr	0,0675 gr	69,03%
733	0,1348 gr	0,0734 gr	54,46%

Beim Vergleich von Chlorbenzol und p-Chlorphenol sowohl ohne als mit Diaphragma sieht man, dass das p-Chlorphenol viel leichter angegriffen wird als das Chlorbenzol. Die Versuche mit Diaphragma geben bessere Stromausbeuten; unsere Bestimmungen leiden aber unter dem Fehler, dass ein Teil des Chlorids zu Chlorgas oxydiert wird und entweicht, wodurch die Zahlen zu niedrig ausfallen.

Der gegenteilige Fehler macht sich bemerkbar bei jodometrischer Bestimmung des Chinons; man muss mit Diaphragma arbeiten und titriert infolgedessen Chinon und etwas freies Chlor.

Tabelle V

6,42 gr = 0,05 Mol. p-Chlorphenol in 200 cm³ n. H₂SO₄; anodische Stromdichte 0,0588 Amp./cm²; Diaphragma¹⁾.

Amp.-Sek.	0,1-n. Na ₂ S ₂ O ₃	Stromausbeute
469,7	27,21 cm ³	111,80%
489,4	29,10 cm ³	114,76%
689,8	39,55 cm ³	110,36%

2. p-Chlortoluol.

Hier interessierte uns hauptsächlich die Frage, ob das paraständige Chloratom einen Einfluss auf die Oxydation der Seitenkette ausübt.

Als Anode diente ein oben wohl verschlossener und mit Rückflusskühler versehener Bleitopf, der den Elektrolyten, eine Suspension von 7 gr = ca. 0,056 Mol. p-Chlortoluol in 400 cm³ n. Schwefelsäure aufnimmt und der von aussen durch laufendes Wasser gekühlt wird. Die Kathode ist ein rasch rotierender, durch eine Stopfbüchse eingeführter Bleikolben. Am Schluss des Versuches wurde die Lösung mit Natriumcarbonat alkalisch gemacht und ihr mit Äther das unangegriffene p-Chlortoluol und der p-Chlorbenzaldehyd entzogen; der Aldehyd wurde seinerseits als Bisulfitverbindung isoliert. Die wässrige, alkalisch reagierende Schicht gab beim Ansäuern einen Niederschlag von p-Chlorbenzoesäure, die nach Sublimation im Vakuum bei 243° schmolz²⁾.

Aus der Tabelle VI lassen sich die Ausbeuten an p-Chlorbenzaldehyd und p-Chlorbenzoesäure in Abhängigkeit von der Stromdichte entnehmen; der Übersichtlichkeit wegen wurden alle Versuche auf 540 Amp.-Min. umgerechnet und die Ausbeuten in Prozenten des verbrauchten p-Chlortoluols angegeben.

Tabelle VI

Anodische Stromdichte (Amp./cm ²)	0,0018	0,0036	0,0054	0,0072	0,0090	0,0108	0,0126
p-Chlortoluol verbraucht gr	4,72	3,64	3,95	3,63	3,47	3,68	5,41
Aldehyd-bisulfit gr	0,123	0,116	0,34	0,51	0,67	0,63	0,80
p-Chlorbenzoesäure gr	1,96	1,16	1,33	0,83	0,62	0,53	0,70
Stoffausbeuten an:							
p-Chlorbenzaldehyd %	1,35	1,65	4,49	7,26	9,99	8,89	7,68
p-Chlorbenzoesäure %	33,57	33,10	27,14	18,34	14,42	11,75	10,52
Gesamtausbeute %	34,92	34,75	31,63	25,60	24,41	20,64	18,20

¹⁾ Der Bleitopf wird am Schluss der Elektrolyse mit peroxydfreiem Äther ausgespült, um das mit dem unverbrauchten Chlorphenol eine braune, klebrige Masse bildende Chinon herauszuholen.

²⁾ Smp. 243° Fels, Z. Kryst. **32**, 389 (1900).

Mit Steigerung der Stromdichte nimmt die Ausbeute an Aldehyd bis zu einem Maximum bei 0,009 Amp./cm² zu, die an Säure aber regelmässig ab; die Gesamtausbeute vermindert sich ebenfalls mit steigender Stromdichte. Die höhere Stromdichte begünstigt vermutlich die Bildung von Aldehydperoxyden, wodurch die normale Oxydation zur Carbonsäure mehr und mehr ausgeschaltet und an ihrer Stelle der gänzliche Abbau gefördert wird¹⁾. Bei niedriger Stromdichte ist die Ausbeute an Säure hoch im Vergleich zur Aldehydausbeute; das erinnert an das Verhalten des p-Tolunitrils²⁾, bei dem ausschliesslich Säure und überhaupt kein Aldehyd entstand. Die Bevorzugung der Säurebildung im Falle des p-Chlortoluols darf nicht allein dem Einfluss des p-ständigen Chloratoms zugeschrieben werden; die Unlöslichkeit der p-Chlorbenzoesäure im Elektrolyten spielt ebenfalls eine wesentliche Rolle dabei, insofern die Säure ausfällt und, zu Klumpen zusammengeballt, sich der weiteren Wirkung des Anodensauerstoffs entzieht.

In alkalischer Emulsion (0,25-n. Natriumcarbonatlösung) erhält man bei 60° ausschliesslich p-Chlorbenzoesäure, und zwar in einer Ausbeute von 26,7% bei 0,0018 Amp./cm²; das Ausbleiben des Aldehyds hängt hier mit der *Cannizzaro*'schen Reaktion zusammen. In saurer Emulsion bringt die Erhöhung der Temperatur keinen guten Erfolg. Dagegen lässt sich die Ausbeute noch etwas steigern durch Anwendung einer Mischung von wässriger Schwefelsäure mit Aceton.

Tabelle VII

7,06 gr p-Chlortoluol, 100 cm³ n. H₂SO₄ + 300 cm³ Aceton; Diaphragma; 12°; anodische Stromdichte 0,0018 Amp./cm².

p-Chlortoluol verbraucht	Aldehyd- bisulfit	Stoff- ausbeute	p-Chlor- benzoesäure	Stoff- ausbeute	Gesamt- ausbeute
4,85 gr	0,658 gr	7,02%	1,778 gr	26,94%	35,69%

p-Chlorbenzaldehyd-phenylhydrazon.

Der aus der Bisulfitverbindung abgeschiedene p-Chlorbenzaldehyd (Smp. 48—49°) verbindet sich in alkoholischer Lösung mit Phenylhydrazin-acetat zum p-Chlorbenzalphenylhydrazon, das, aus Alkohol umkrystallisiert, weisse Blättchen vom Smp. 127° bildet, die sich an Licht und Luft leicht röten.

0,2359 gr Subst. gaben 0,1465 gr AgCl
 C₁₃H₁₁N₂Cl Ber. Cl 15,38%
 Gef. „ 15,36%

Das von *J. T. Hewitt*³⁾ beschriebene, isomere Benzaldehyd-p-chlorphenylhydrazon besitzt zufälligerweise denselben Smp. von 127°.

¹⁾ Vgl. *Fr. Fichter* und *E. Uhl*, *Helv.* **3**, 22 (1920).

²⁾ Vgl. *Fr. Fichter* und *G. Grisard*, *Helv.* **4**, 928 (1921).

³⁾ *Soc.* **63**, 868 (1893).

3. *p*-Chlorbenzoesäure oxydiert in saurer Lösung.

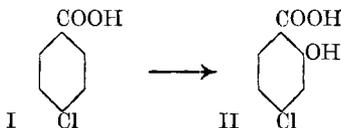
Die aus *p*-Chlortoluol durch elektrochemische Oxydation dargestellte *p*-Chlorbenzoesäure ist ihrerseits gegen anodischen Sauerstoff ziemlich unempfindlich. In n. Natriumhydroxydlösung wurde sie an einer Bleidioxidanode mit 0,0066 Amp./cm² nicht merkbar angegriffen.

Beim Elektrolysieren von 10 gr *p*-Chlorbenzoesäure in 400 cm³ n. Natriumcarbonatlösung an der Bleidioxidanode mit 0,008 Amp./cm² ohne Diaphragma war nach 10 Ampèrestunden Braunfärbung eingetreten. Die Aufarbeitung ergab aber, dass eine kathodische Einwirkung stattgefunden hatte, indem durch Rücksubstitution des Chlors Benzoesäure entstanden war. Sie lässt sich von der *p*-Chlorbenzoesäure am besten durch Sublimation im Vakuum trennen.

Um die *p*-Chlorbenzoesäure sicherer zur Reaktion zu bringen, arbeiteten wir in saurer Lösung, wo sie nicht als beständiges Anion vorliegt, indem 5 gr *p*-Chlorbenzoesäure in 200 cm² Eisessig und 20 cm³ n. Schwefelsäure gelöst und an einer Platinanode mit 0,25 Amp./cm² bei 60—70° elektrolysiert wurden, unter Verwendung eines Diaphragmas. Aus dem Elektrolyten wird die unangegriffene *p*-Chlorbenzoesäure auf Grund ihrer Schwerlöslichkeit teils direkt, teils nach Einengen im Vakuum abgeschieden, dann durch Äther die organischen Stoffe von der wässrigen Schwefelsäure getrennt, und die Essigsäure durch wiederholtes Abdampfen auf dem Wasserbad vertrieben. Es hinterbleibt ein fester, brauner Rückstand, der, aus Wasser umkrystallisiert, kleine weisse Nadelchen vom Smp. 207° bildet, deren Lösung mit Ferrichlorid eine schöne Violettfärbung geben. Smp. und Farb-reaktion deuten auf *p*-Chlor-salicylsäure.

0,1638 gr Subst. gaben 0,1364 gr AgCl
 0,0984 gr Subst. gaben 0,0819 gr AgCl
 C₇H₅O₃Cl Ber. Cl 20,55%
 Gef. „ 20,60; 20,59%

Die *p*-Chlor-salicylsäure wurde verglichen mit einem nach *Varnholt*¹⁾ dargestellten Präparat, und erwies sich als identisch damit; Misch-Smp. 207°. Die elektrochemische Oxydation der *p*-Chlorbenzoesäure (I) in Eisessig-Schwefelsäure führt demnach eine Hydroxylgruppe in Orthostellung zum Carboxyl in den Kern ein, unter Bildung der *p*-Chlor-salicylsäure (II); die Weiteroxydation der letzteren leitet zum Kernabbau über.



4. Alkalisalze der *p*-Chlorbenzoesäure an der Anode.

Eine verdünnte Lösung von *p*-Chlorbenzoesäure in Alkohol wird mit alkoholischer Kalilauge bezw. Natronlauge neutralisiert, wobei

¹⁾ J. pr. [2] 36, 27 (1887).

die betr. Salze in grossen glänzenden Schuppen ausfallen. Das Natriumsalz ist in Wasser leichter löslich, und wurde darum für die Elektrolysen verwendet.

Kalium-p-chlorbenzoat (bei 110° getrocknet):

0,2362 gr Subst. gaben 0,1056 gr K_2SO_4

$C_7H_4O_2ClK$ Ber. K 20,06%

Gef. „ 20,06%

Natrium-p-chlorbenzoat¹⁾ (bei 110° getrocknet):

0,4709 gr Subst. gaben 0,1869 gr Na_2SO_4

$C_7H_4O_2ClNa$ Ber. Na 12,89%

Gef. „ 12,85%

Bekanntlich geben Benzoate in wässriger Lösung an der Anode nicht die *Kolbe'sche* Kohlenwasserstoffsynthese, weil der Benzolkern viel zu leicht oxydiert wird, als dass es zur Bildung eines Peroxyds kommen könnte. Wir hofften, der an sich oxydationsbeständige Substituent Chlor in p-Stellung verhindere den Eintritt von Hydroxyl an jenem Orte und stabilisiere die Molekel soweit, dass nun die Peroxydbildung und die Synthese des entsprechenden Kohlenwasserstoffs zustande komme. Beim Versuch der Elektrolyse des p-chlorbenzoesauren Natriums schied sich an der Anode sofort eine Haut von freier unlöslicher Säure ab und unterbrach den Strom. Wir vermieden diesen Fehler durch Anwendung alkalischer Lösungen (n. in Beziehung auf NaOH, 0,5-n. in Beziehung auf $C_7H_4O_2ClNa$), doch erreichte die Kohlendioxydausbeute im günstigsten Fall höchstens ein Zehntel der nach der *Kolbe'schen* Reaktion berechneten Menge, und aus der Lösung liess sich weder ein Kohlenwasserstoff, noch ein Ester, noch ein Alkohol isolieren. Offenbar ist also die Oxydierbarkeit des chlorierten Benzolkerns noch so gross, dass der Angriff im Kern (statt an der Carboxylgruppe) erfolgt.

Di-4,4'-chlor-dibenzoyl-peroxyd und seine Zersetzung.

Der Misserfolg beim Versuch zur *Kolbe'schen* Synthese liegt nicht daran, dass etwa das entsprechende Peroxyd schwer darzustellen wäre oder seinerseits nicht normal reagierte.

Di-4,4'-chlor-dibenzoyl-peroxyd gewannen wir nach der von *Stephan Gambarian*²⁾ für Di-benzoyl-peroxyd angegebenen Methode aus einer Lösung von 10 gr p-Chlorbenzoylchlorid³⁾ in 20 cm³ Aceton, die langsam und unter lebhaftem Rühren zu einer gekühlten Lösung von 4 gr Natriumperoxyd (ca. 40-proz.) in 50 cm² Eiswasser zutropfelt wurden. Das Peroxyd fällt als grobgriesiger Niederschlag aus, der mit Wasser und Äther gewaschen und aus Schwefelkohlenstoff umkrystallisiert wird. Es schmilzt bei 142° unter Zersetzung. Unsere Beobachtungen decken sich mit denen von *H. Gellissen* und *P. H. Hermans*⁴⁾, die das Peroxyd fast zur gleichen Zeit dargestellt haben.

1) Vgl. *O. Emmerling*, B. **8**, 881 (1875).

2) B. **42**, 4008 (1909).

3) Dargestellt aus p-Chlorbenzoesäure mit Phosphorpentachlorid; siedet unter 12 mm Druck bei 110°.

4) B. **58**, 292 (1925).

0,1730 gr Subst. gaben 0,1600 gr AgCl¹⁾
 0,1733 gr Subst. gaben 0,1606 gr AgCl
 0,3159 gr Subst.²⁾ verbrauchten 20,76 cm³ 0,1-n. Na₂S₂O₃ (0,9765)
 0,2445 gr Subst. verbrauchten 16,07 cm³ 0,1-n. Na₂S₂O₃ (0,9765)
 C₁₄H₈O₄Cl₂ Ber. Cl 22,80 O 5,145%
 Gef. „ 22,88; 22,93 „ 5,133; 5,135%
 Peroxydgehalt 99,76; 99,80%

Das Di-4,4'-chlor-dibenzoyl-peroxyd (III) wird in einer kleinen, dickwandigen, mit einem Glasrohr ausgefütterten Stahlbombe in ein auf 180° vorgewärmtes Ölbad gesenkt³⁾ und so zur Explosion gebracht; nach etwa 10 Minuten (es ist eine dumpfe Detonation hörbar) lässt man erkalten, lässt die Gase durch ein Reduktionsventil durch einen gewogenen Kaliapparat streichen und spühlt schliesslich den zähen Inhalt der Bombe mit Äther heraus. Er enthielt eine kleine Menge p-Chlorbenzoesäure, und als Hauptprodukt *p,p'*-Dichlor-biphenyl (IV), Krystallblättchen vom Smp. 148°; es kann durch Destillation im Vakuum aus dem Rohprodukt isoliert werden, wobei ein harzartiger Rückstand im Kolben blieb.

0,1151 gr Subst. gaben 0,1482 gr AgCl
 0,1211 gr Subst. gaben 0,1559 gr AgCl
 C₁₂H₈Cl₂ Ber. Cl 31,80%
 Gef. „ 31,85; 31,86%

5,0 gr Di-4,4'-chlor-benzoyl-peroxyd gaben bei der Explosion 1,0319 gr CO₂, 0,27 gr p-Chlorbenzoesäure und 3,19 gr indifferente Stoffe (Gesamtgewicht der gefassten Zersetzungsprodukte 4,9419 gr = 98,8% der Einwage); aus den indifferenten Stoffen wurden 1,90 gr reines *p,p'*-Dichlor-biphenyl isoliert, was einer Ausbeute von 53% entspricht, während 74% der theoretischen Kohlendioxydmenge gefunden wurden. Die Hauptreaktion bei der pyrogenen Zersetzung des Di-4,4'-chlor-dibenzoyl-peroxyds verläuft somit nach der Gleichung⁴⁾:



H. Gelissen und P. H. Hermans⁵⁾ erhielten beim längeren Erwärmen einer Lösung von Di-4,4'-chlor-dibenzoyl-peroxyd in Benzol zum Sieden neben p-Chlorbenzoesäure das einfach chlorierte *p*-Chlor-biphenyl C₁₂H₉Cl vom Smp. 77,2—77,4°. Wir können diesen Befund durchaus bestätigen. 10 gr Di-4,4'-chlor-dibenzoyl-

¹⁾ Das Peroxyd wird mit alkoholischer Kalilauge erwärmt und dadurch reduziert, dann eingedampft und nach *Pringsheim* mit Natriumperoxyd verbrannt.

²⁾ In Aceton gelöst; vgl. *L. Vanino* und *F. Herzer*, Arch. Pharm. **253**, 426 (1915); *C. 1916*, I, 334.

³⁾ Bezüglich der Methodik vgl. *Fr. Fichter* und *Albert Fritsch*, Helv. **6**, 329 (1922); *Wilhelm Dietrich*, Helv. **8**, 149 (1925).

⁴⁾ Der der Kohlendioxydausbeute nach ebenfalls denkbare *p*-Chlorbenzoesäure-*p*-chlorphenylester liess sich einstweilen nicht fassen.

⁵⁾ *B. 58*, 292 (1925).

peroxyd, in 100 cm³ absolutem Benzol zum Sieden erwärmt, bis das Peroxyd verschwunden war (nach 50 Stunden), ergaben p-Chlorbenzoesäure und p-Chlor-biphenyl vom Smp. 77,5°, das sich unter Beteiligung des Benzols bildet. Der verschiedene Verlauf der Zersetzung des Di-4,4'-chlor-dibenzoyl-peroxyds ist, wie beim Di-benzoyl-peroxyd nach den Untersuchungen von *W. Dietrich*¹⁾, bedingt durch die Wahl der Temperatur; oberhalb des Explosionspunktes und ohne Lösungsmittel tritt die Zersetzung ein, die der *Kolbe*'schen Reaktion entspricht, unterhalb des Explosionspunktes aber reagiert das Peroxyd mit vorhandenen Lösungsmitteln im Sinne der schönen Untersuchungen von *H. Gelissen* und *P. H. Hermans*.

6. 2,4-Dichlortoluol und 2,4-Dichlorbenzoesäure.

2,4-Dichlortoluol, dargestellt nach *Lellmann* und *Klotz*²⁾ aus o-Chlor-p-nitrotoluol über o-Chlor-p-toluidin, wurde in der üblichen Versuchsanordnung (8 gr = 0,05 Mol. in 400 cm³ n.H₂SO₄, Bleidioxidanode, rotierende Bleirührer-kathode, kein Diaphragma) elektrochemisch oxydiert, und lieferte dabei als einziges isolierbares Produkt 2,4-Dichlorbenzoesäure vom Smp. 164° (aus Alkohol umkristallisiert). Die Stoffausbeute, bezogen auf das angegriffene 2,4-Dichlortoluol, überstieg auch unter den besten Bedingungen (anodische Stromdichte 0,0018 Amp./cm²) nicht 6,5%. Der entsprechende Aldehyd war nicht nachzuweisen.

Die Oxydation von 2,4-Dichlortoluol zur 2,4-Dichlorbenzoesäure ist rein chemisch nur durch längeres Erhitzen mit Salpetersäure im Rohr zu erzielen³⁾; die Anode löst diese Aufgabe in wässriger Emulsion bei nur wenig erhöhter Temperatur. Auch hier bleibt aber ein grosser Teil des 2,4-Dichlortoluols unangegriffen.

Unsere Hoffnung, dass, entsprechend der Schwerangreifbarkeit des 2,4-Dichlortoluols, die 2,4-Dichlorbenzoesäure in Form ihrer Salze an der Platinanode nach *Kolbe* reagiere, erwies sich als trügerisch.

Das Natriumsalz der 2,4-Dichlorbenzoesäure wurde durch Neutralisation in alkoholischer Lösung hergestellt und fiel sofort rein aus:

0,3417 gr Subst.	gaben	0,1145 gr Na ₂ SO ₄
		C ₇ H ₃ O ₂ Cl ₂ Na Ber. Na 10,80%
		Gef. „ 10,85%

Weder die reine, noch die mit Natriumhydroxyd versetzte Lösung dieses Natriumsalzes gab an der Anode eine Kohlendioxydentwicklung in solchem Umfang, dass daraus auf einen synthetischen Vorgang geschlossen werden könnte; ebensowenig liessen sich aus der Lösung irgendwelche der möglichen Produkte isolieren.

Bei Oxydationsversuchen mit o,p-Dichlorbenzoesäure in einer Natriumsulfatlösung an einer Bleidioxidanode bei 60° ergab sich, dass einfach langsamer Abbau eintritt, indem sich der Kohlenstoffgehalt der verschwundenen Säure zu über 90% in Form von Kohlendioxyd nachweisen liess.

¹⁾ Helv. **8**, 149 (1925).

²⁾ A. **231**, 314 (1885).

³⁾ *Lellmann* und *Klotz*, A. **231**, 315 (1885).

7. Tetra-2,4,2',4'-chlor-dibenzoyl-peroxyd und seine Zersetzung.

6 gr 2,4-Dichlorbenzoylchlorid¹⁾ wurden in 10 gr Aceton gelöst und tropfenweise unter kräftigstem Rühren zu einer Lösung von 2 gr Natriumperoxyd in 30 cm³ Eiswasser zugegeben; das ausfallende Tetra-2,4,2',4'-chlor-dibenzoyl-peroxyd (V) wird mit Wasser und Äther gewaschen und aus Petroläther umkrystallisiert. Smp. 106°.

0,1258 gr Subst. gaben 0,1895 gr AgCl
 0,1750 gr Subst. verbrauchten 9,167 cm³ 0,1-n. Na₂S₂O₃
 0,1528 gr Subst. verbrauchten 8,034 cm³ 0,1-n. Na₂S₂O₃
 C₁₄H₆O₄Cl₄ Ber. Cl 37,34 O 4,21%
 Gef. „ 37,27 „ 4,19; 4,20%
 Peroxydgehalt 99,50; 99,81%

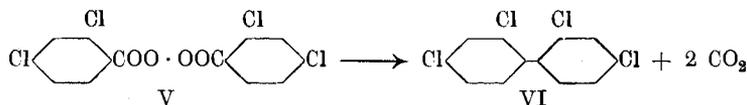
Die unter lebhafter Verpuffung verlaufende Zersetzung des Peroxyds lässt sich im gläsernen Destillierkolben mit Mengen bis zu 1 gr durchführen; sie liefert etwas 2,4-Dichlorbenzoesäure, 2,4,2',4'-Tetrachlor-biphenyl (VI) und höher siedende harzartige Produkte. Das erhaltene 2,4,2',4'-Tetrachlor-biphenyl wird am besten durch Destillation im Vakuum isoliert, und schmilzt bei 83°.

0,1383 gr Subst. gaben 0,2716 gr AgCl
 C₁₂H₆Cl₄ Ber. Cl 48,59%
 Gef. „ 48,57%

Die Eigenschaften des Körpers stimmen vollständig mit der Beschreibung, die *Fr. Ullmann, G. M. Meyer, O. Loewenthal* und *E. Gilli*²⁾ gegeben haben.

Eine quantitative Verfolgung der Reaktion ergab, dass die Zersetzung des Tetra-2,4,2',4'-chlor-dibenzoyl-peroxyds sehr regelmässig läuft.

0,3972 gr Tetra-2,4,2',4'-chlor-dibenzoyl-peroxyd, in einem vorher evakuierten Destillierkolben vorsichtig zersetzt, lieferten 0,0837 gr (statt 0,0921 gr) CO₂, 0,0012 gr 2,4-Dichlorbenzoesäure und 0,3052 gr indifferente Stoffe. Die aus mehreren Versuchen erhaltenen 0,7326 gr indifferenten Stoffe ergaben bei der Destillation im Vakuum 0,5234 gr reines 2,4,2',4'-Tetrachlor-biphenyl; wir dürfen also annehmen, dass obige 0,3052 gr indifferenten Stoffe mindestens 0,2180 gr 2,4,2',4'-Tetrachlor-biphenyl enthielten, was einer Ausbeute von 71,4% der Theorie entspricht. Die Zersetzung lässt sich durch das Schema wiedergeben.



Basel, Anstalt für Anorganische Chemie, September 1925.

¹⁾ Vgl. *J. B. Cohen* und *S. H. S. Briggs*, Soc. **83**, 1213 (1903).

²⁾ A. **332**, 55 (1904).

Eine Dehydrierungsmethode für Alkohole

von Fritz Zetzse und Plinio Zala.

(1. II. 26.)

Der eine von uns hat seinerzeit¹⁾ über eine Methode zur oxydativen, katalytischen Dehydrierung von Alkoholen zu Aldehyden bzw. Ketonen berichtet. Bei Übertragung dieser Methode auf grössere Mengen zeigten sich eine Reihe von Übelständen, die die Ausbeuten stark herabsetzten. Von den beiden Wegen, die zur Verbesserung der Methode zur Verfügung standen, nämlich eine wirksamere Kombination als Chinolin-Dinitrobenzol zu finden oder den gasförmigen Sauerstoff durch gebundenen zu ersetzen, erwies sich der zweite gangbar. In folgendem sei ein Teil unserer Versuche zusammengestellt.

Versuchsdauer: $\frac{1}{2}$ Std. nach Erreichung der Versuchstemperatur.

Versuchstemperatur: 190—200°.

Prozente: % Aldehyd der Theorie.

Angew. je 2,5 gr Benzylalkohol und 4 gr Kupferoxyd.

Katalysator	% Aldehyd ohne Zusatz	% Aldehyd nach Zusatz von molekul. Menge Chinolin	% Aldehyd nach Zusatz von molekul. Menge Dinitrobenzol	% Aldehyd nach Zusatz von molekul. Menge Chinolin und Dinitrob.
<i>Einstellung</i>	3,0%	1,5%	8,5%	9,5%
<i>a) Metalle</i>				
Natur-Cu	15,4%	26,5%	23,7%	53,4%
Piccard-Cu	nicht unters.	nicht unters.	nicht unters.	77,3%
Fe red.	8,7%	9,9%	43,4%	71,6%
Al	nicht unters.	nicht unters.	nicht unters.	nicht unters.
Mg	7,0%	" "	" "	" "
Ni	6,5%	" "	" "	" "
Ag auf Asbest ²⁾	2,2%	2,2%	4,4%	2,5%
Au auf Asbest ²⁾	4,4%	3,3%	6,6%	6,0%
<i>b) Metalloxyde</i>				
CuO	30,5%	39,9%	45,2%	93,5%
Cu ₂ O	24,2%	33,5%	28,0%	70,0%
Fe ₂ O ₃	4,4%	5,6%	41,5%	36,1%
Fe ₂ O ₃ auf Al ₂ O ₃	nicht unters.	nicht unters.	nicht unters.	41,4%
1. Fe-Vanadat	" "	" "	" "	65,0%
2. Fe-Vanadat	" "	" "	" "	70,0%
Ni ₂ O ₃	37,0%	31,9%	64,4%	60,5%
MnO ₂	33,0%	39,7%	82,5%	73,7%
MnO	21,0%	nicht unters.	nicht unters.	60,0%
Cr ₂ O ₃	7,7%	8,0%	41,8%	30,8%
Hg ₂ O	48,4%	20,0%	52,8%	37,4%
HgO	38,6%	16,1%	44,0%	35,0%
Vanadinsäure	nicht unters.	nicht unters.	17,6%	17,4%

¹⁾ Fritz Zetzse B. 54, 1092, 2033 (1921).

²⁾ + 4 cm³ Nitrobenzol.

Die Versuche wurden in einem Kragenkolben unter lebhaftem Rühren durchgeführt. Der Kragen dient zur Aufnahme des entbundenen Wassers und des mit diesem flüchtigen Aldehyds, da das Wasser sonst äusserst unangenehme Siedeerscheinungen veranlasst. Die Aufarbeitung ist im präparativen Teil beschrieben. Ausser Chinolin eignet sich noch Pyridin, doch liegen die Ausbeuten tiefer. Dimethylanilin, Diphenylamin, Anilin, die Toluidine sind nicht benutzbar. Auch andere Nitrokörper wie 1,5- und 1,8-Dinitronaphtalin, Trinitrotoluol, 4-Nitro-2-amino-diphenylamin und 2,4-Dinitro-diphenylamin ergaben ungünstige Resultate. Den Einfluss der Chinolinkonzentration zeigt folgende Zusammenstellung:

Angew. je 2,5 gr Benzylalkohol, 4,5 gr m-Dinitrobenzol, 4 gr Kupferoxyd									
zugesetzte gr Chinolin:	0,0	0,11	0,55	1,10	2,20	3,30	3,85	4,40	8,80
gef. % Benzaldehyd:	40,0	52,3	60,9	66,0	81,0	91,1	88,0	85,0	71,0

Nach einem raschen Steigen der Aldehydausbeute bei Zusatz kleiner Mengen Chinolin tritt bei äquimolekularem Verhältnis ein Optimum auf; bei höherer Chinolinkonzentration setzt ein langsames Sinken ein. Dasselbe Bild zeigt die Dinitrobenzolkonzentration:

Angew. je 2,5 gr Benzylalkohol, 3,3 gr Chinolin, 4 gr Kupferoxyd.									
zugesetzte gr m-Dinitrobenzol:	0,0	0,11	0,55	1,10	2,20	4,30	5,00	6,05	9,00
gef. % Benzaldehyd:	39,9	43,0	52,0	64,0	76,6	91,1	88,0	86,0	73,0

Die erhaltenen Resultate decken sich fast mit denen, die bei Anwendung von Kupferpulver und Sauerstoff erhalten waren (l. c.). Wir haben weiter festgestellt, dass technische Produkte nur unwesentliche Schwankungen gegenüber reinen Produkten geben. Die untere Temperaturgrenze schwankt je nach der Art des zu dehydrierenden Körpers, liegt jedoch selten unter 170°. Um das billigere Pyridin, das wegen seines niedrigen Siedepunktes beim Arbeiten im offenen Gefäss nicht brauchbar ist, anwenden zu können, haben wir einige Versuche im Einschlussrohr bei 190—200° durchgeführt. Wir haben aber, obwohl wir das Kupferoxyd auf Asbest verteilen, nie ganz die Chinolinwerte erreichen können. Vielleicht führt ein Rührautoklav zum Ziel. Nach dieser Methode liessen sich dehydrieren:

Benzylalkohol	bei 200—205°	zu 93,5%	Benzaldehyd,
o-Chlorbenzylalkohol	„ 205—210°	„ 86,4%	o-Chlorbenzaldehyd,
o-Nitrobenzylalkohol	„ 200—205°	„ 87,3%	o-Nitrobenzylaldehyd,
Zimtalkohol	„ 190—195°	„ 87,6%	Zimtaldehyd,
Furfuralkohol	„ 175—185°	„ 76,3%	Furfurol,
Geraniol	„ 160—170°	„ 33,1%	Geranial,
Isobutylalkohol	„ 160°	„ 27,6%	Isobutylaldehyd ¹⁾ ,
Benzhydrof	„ 220°	„ 75,0%	Benzophenon,
Benzoin	„ 210—220°	„ 50,0%	Benzil,
Borneol	„ 220—225°	„ 85,0%	Campher,
Cyclohexanol	„ 155—160°	„ 10,0%	Cyclohexanon,
Tetralin und Dekalin	„ 240—245°	„ 19 und 15%	Naphtalin ¹⁾ .

¹⁾ Im Einschlussrohr. Als Hauptprodukt scheint beim Isobutylalkohol Isobutylen zu entstehen.

Mandelsäure-methylester ergab bei 185—190° 16,5% Benzaldehyd und 10% Benzoesäure als saures benzoesaures Kupfer, daneben viel Harz. Erwähnt sei, dass Anthracen und Phenanthren kaum angegriffen werden, während Abietinsäure lebhaft dehydriert wird. Die Durchführung der Methode sei an einigen Beispielen beschrieben.

Benzylalkohol.

5 gr Benzylalkohol wurden in einem langhalsigen Kragenkolben mit 15 cm³ Nitrobenzol, 5,97 gr Chinolin, 4,8 gr Dinitrobenzol und gepulvertem Kupferoxyd (pro analysi) im Überschusse gemischt. Das Gemisch wurde auf 190—200° erhitzt und eine halbe Stunde auf dieser Temperatur gehalten, wobei eine äusserst lebhaft entwickelte Wasserentwicklung auftritt. Nach dem Erkalten wurde der dunkelfarbige Kolbeninhalt vom Kupferoxyd abfiltriert und mit Äther nachgewaschen. Nachdem das Chinolin aus dem Filtrat durch Schütteln mit verd. Schwefelsäure entfernt war, wurde die ätherische Lösung mit Bisulfitlauge geschüttelt und 12 Stunden stehen gelassen. Die Bisulfitverbindung des Benzaldehyds wurde nun ins Phenylhydrazon verwandelt, von dem 8,5 gr = 93,4% Benzaldehyd erhalten wurden.

Um die Empfindlichkeit der Methode zu prüfen, wurden 0,1 gr Benzylalkohol, 0,12 gr Chinolin, 0,15 gr Dinitrobenzol und 0,07 gr Kupferoxyd in einem kleinen Reagenzglas gemischt und im Ölbad während 20 Min. auf 205° erhitzt und wie eben beschrieben aufgearbeitet. Es wurden so 0,18 gr Phenylhydrazon = 99% der Theorie erhalten.

o-Chlorbenzylalkohol.

In einem 500 cm³ Kjeldahl-kolben wurden 50 gr o-Chlorbenzylalkohol, 44 gr Chinolin, 50,2 gr Dinitrobenzol und 40 gr Kupferoxyd gemischt und im Ölbad bis zum Eintritt der Reaktion erhitzt. Die Temperatur im Kolben darf 205° nicht wesentlich übersteigen, andernfalls das Bad entfernt werden muss. Nach dem Abklingen der Hauptreaktion erhält man noch 1/2 Stunde auf der angegebenen Temperatur. Der Kolbeninhalt wurde nun fraktioniert und die Fraktion von 195 bis 215°, die aus fast reinem Chlorbenzaldehyd bestand, gesondert aufgefangen. Durch nochmalige Destillation wurden so 40 gr = 80% Chlorbenzaldehyd gewonnen, während aus den Vor- und Nachläufen durch Behandeln mit Bisulfit noch 13% Chlorbenzaldehyd erhalten wurden.

o-Chlorphenyl-4-nitro-benzyliden-hydrazin.

Diese durch Einwirkung von 4-Nitro-phenylhydrazin in essigsaurer Lösung auf o-Chlorbenzaldehyd gewonnene Verbindung stellt nach zweimaliger Krystallisation aus verdünntem Alkohol rötlichgelbe Nadelbündel vom Zersetzungspunkte 237—238° dar, die sich leicht in Äther, schwerer in Eisessig, Chloroform und Schwefelkohlenstoff lösen.

0,1550 gr Subst. gaben 0,3214 gr CO₂ und 0,0520 gr H₂O
 0,1500 gr Subst. gaben 21,4 cm³ N₂ (16°, 710 mm, 50% KOH)
 $C_{13}H_{10}O_2N_2Cl$ Ber. C 56,73 H 3,64 N 15,27%
 Gef. „ 56,55 „ 3,79 „ 15,37%

Die Abscheidung des Zimtaldehyds, Geranials und Isobutylaldehyds erfolgte durch Behandlung mit einer 5-proz. Lösung des naphthionsauren Bariums.

Zimtaldehyd-naphthyl-1-imid-4-sulfonsaures Barium, goldgelbe, glänzende Blättchen, unlöslich in den üblichen Lösungsmitteln, ohne Smp.

0,1132 gr Subst. gaben beim Veraschen 0,0328 gr BaSO₄
 0,1101 gr Subst. gaben beim Veraschen 0,0319 gr BaSO₄
 0,1954 gr Subst. gaben nach *Carius* 0,1092 gr BaSO₄
 $C_{13}H_{10}O_2N_2S_2Ba$ Ber. Ba 16,83 S 7,91%
 Gef. „ 17,01; 16,57 „ 7,68%

Isobutylaldehyd-naphthyl-1-imid-4-sulfonsaures Barium, farblose Blättchen, unlöslich in den üblichen Lösungsmitteln, ohne Smp.

0,2550 gr Subst. gaben 0,0514 gr BaSO₄ durch Veraschen.
 $C_{13}H_{14}O_2N_2S_2Ba$ Ber. Ba 19,90 Gef. 20,28%

Der aus dem Borneol gebildete Campher wurde nach der beschriebenen Aufarbeitung durch fraktionierte Wasserdampfdestillation vom Dinitrobenzol getrennt und nach B. 22, 605 (1889) ins Oxim übergeführt, identifiziert und gewogen¹⁾.

Bern, Institut für organische Chemie.

Einige Umwandlungsprodukte des Dibenzoyl-d-weinsäure-anhydrids

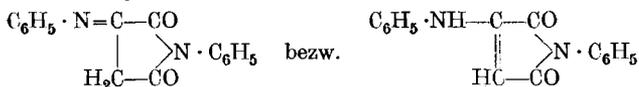
von Fritz Zetzse und Max Hubacher.

(I. II. 26.)

In Verfolg einer synthetischen Arbeit haben wir das auch in grösseren Mengen leicht zugängliche Dibenzoyl-d-weinsäure-anhydrid näher untersucht. Durch Kochen mit Wasser geht es in das Dibenzoyl-weinsäure-hydrat über. Die wasserfreie Säure wurde aus dem Ammoniumsalz durch Fällen mit Mineralsäure erhalten. Die Einwirkung von Anilin auf das Dibenzoyl-weinsäure-anhydrid führte je nach der Temperatur zu verschiedenen Verbindungen. Bei Zimmertemperatur bildete sich unter gelinder Selbsterwärmung unter Aufspaltung des Anhydridringes das Anilinsalz des Dibenzoyl-weinsäure-mono-anilides. Dieses geht durch Mineralsäuren statt in die freie Anilidsäure unter neuem Ringschluss in das Dibenzoyl-weinsäure-phenylimid über. Letz-

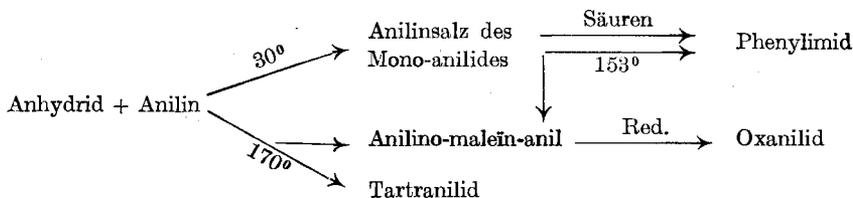
¹⁾ Bezüglich weiterer Einzelheiten sei auf die Diss. von *Pl. Zala*: Eine Methode zur oxydativen, katalytischen Dehydrierung von Alkoholen, Bern 1922, hingewiesen.

tere Verbindung wurde seinerzeit von *C. Vallée*¹⁾ aus Dibenzoylweinsäure-anhydrid und sym. Diphenyl-harnstoff erhalten, ist jedoch nach dieser Darstellungsweise stets von einem schwer zu trennenden Nebenprodukte begleitet, das von uns als Anilino-malein-anil erkannt



wurde. Lässt man Anilin bei höherer Temperatur auf Dibenzoylweinsäure-anhydrid einwirken, so erhält man benzoessäurefreie Reaktionsprodukte, die sich nur durch mühsame Umkrystallisation aus Alkohol trennen lassen. Die eine der dadurch isolierten Verbindungen ist das Weinsäure-dianilid, die andere, gelbfarbige, das schon oben erwähnte Anilino-malein-anil, das schon verschiedentlich beschrieben wurde. *C. A. Bischoff* und *P. Walden*²⁾ haben vergeblich versucht, das Anilino-malein-anil zu reduzieren. Auf katalytischem Wege sind unsere Bemühungen bis jetzt ebenfalls erfolglos geblieben, dagegen haben wir eine Einwirkung bei der Verwendung von Zinkstaub und Eisessig und Natrium und Alkohol beobachtet. Das einzige in einer Ausbeute von 45% fassbare Reduktionsprodukt hat sich als Oxalensäure-dianilid erwiesen. Bei der Zink- und Nickelstaubdestillation haben wir neben viel Anilin in äusserst geringer Ausbeute schön krystallisierende Verbindungen erhalten, die aber wegen Materialmangels nicht weiter untersucht werden konnten.

Wird das Anilinsalz des Dibenzoylweinsäure-mono-anilides einige Zeit etwas über seinen Schmelzpunkt erhitzt, so entsteht eine schwach gelbe Schmelze unter Entbindung von Anilin. Aus der Schmelze lassen sich drei Verbindungen isolieren: das Weinsäure-dianilid, das Dibenzoylweinsäure-phenylimid und das Anilino-malein-anil. Die verschiedenen Umwandlungen seien nochmals zusammengestellt:

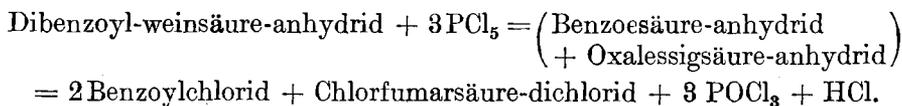


Versuche zur Darstellung des Dibenzoylweinsäure-dichlorides aus dem Anhydrid sind erfolglos verlaufen. Beim Erhitzen von 1 Mol. Anhydrid mit einem Mol. Phosphor-pentachlorid tritt nur geringe Salzsäureentwicklung auf, auch bei Anwendung von Phosphor-oxychlorid oder Chloroform als Lösungsmittel unterblieb jede Einwirkung. Steigert man den Zusatz von Phosphor-pentachlorid auf zwei Mol,

¹⁾ *S. Vallée*, *Ann. chim.* [8] **15**, 368 (1908).

²⁾ *A.* **279**, 140 (1894).

so findet unter den üblichen Bedingungen keine Reaktion statt, erst beim Erhitzen im Einschlussrohr auf 130° während 3—4 Stunden wandelt sich der Rohrinhalt in eine stark nach Benzoylchlorid riechende, braune Flüssigkeit um. Wendet man aber drei Mol Pentachlorid an, so ist der Rohrinhalt nach 3—4stündigem Erhitzen auf 130° eine vollkommen klare Flüssigkeit. Da sich ein Bestandteil des Reaktionsproduktes als Benzoylchlorid erwies, vermuteten wir, dass daneben Chlorfumarsäure-dichlorid im Sinne folgender Gleichung entstanden sei:



Eine Trennung der beiden Säurechloride durch fraktionierte Destillation schien wenig aussichtsreich und so verwandelten wir nach Entfernung des Phosphor-oxychlorides durch Destillation das Säurechloridgemisch durch Kochen mit Alkohol in die Diäthylester und erhielten durch Destillation zwei Drittel Benzoessäure-äthylester und ein Drittel Chlorfumarsäure-diäthylester.

*Dibenzoyl-d-weinsäure-anhydrid*¹⁾.

Grössere Mengen werden mit guter Ausbeute wie folgt dargestellt: 150 gr feingepulverte Weinsäure und 384 gr Benzoylchlorid werden in einem Liter-Erlenmeyerkolben im Ölbade allmählich auf 150° erhitzt. Die Salzsäureentwicklung beginnt bereits bei 100° und wird bei 140° lebhaft. Der nach Beendigung dieser erst breiige Kolbeninhalt wird beim Abkühlen fest. Das Reaktionsprodukt wird mit Ligroin ausgewaschen und mit viel Xylol wiederholt ausgekocht und von ungelöst gebliebenen Anteilen abgossen. Aus dem Xylol krystallisiert das Anhydrid in schönen, farblosen Nadeln vom Smp. 173°. An der Luft geht die Verbindung langsam in das Dibenzoyl-weinsäure-hydrat über.

0,0835 gr Subst. gaben 0,1946 gr CO₂ und 0,0272 gr H₂O

C₁₈H₁₂O₇ Ber. C 63,52 H 3,52%
Gef. „ 63,58 „ 3,64%

Lösungsmittel Aceton, l = 1 dm, p = 1,1190, d = 0,7931

$\alpha_D = + 1,260^\circ$; $[\alpha]_D^{20} = + 141,98^\circ$

*Dibenzoyl-d-weinsäure-hydrat*¹⁾.

Wird das Anhydrid ½ Stunde mit Wasser gekocht, so entsteht ein in Wasser untersinkendes Öl, das nach einigen Stunden erstarrt. Nach dem Abpressen der nicht krystallinen, knetbaren Masse auf Ton wird die Verbindung aus Benzol umkrystallisiert, aus dem sie sich nach einigen Tagen in sternförmig gruppierten Nadeln an den Gefäss-

¹⁾ Vergl. A. Pictet, B. 15, 2242 (1882); B. 13, 1178 (1880).

wandungen ausscheidet. Sie schmilzt bei 88—90° und ist in Alkohol und Xylol leicht, in Chloroform schwerer löslich.

0,0970 gr Subst. gaben 0,0380 gr H₂O und 0,2050 gr CO₂

C₁₈H₁₄O₈ · H₂O (376) Ber. C 57,44 H 4,25%

Gef. „ 57,65 „ 4,38%

Lösungsmittel: abs. Alkohol, l = 1 dm, p = 2,1075, d = 0,8144

$$\alpha_D = -1,980 \quad [\alpha]_D^{18} = -115,78$$

*Dibenzoyl-d-weinsäure*¹⁾.

Dibenzoyl-weinsäure-anhydrid wird bei Zimmertemperatur in verdünntem Ammoniak gelöst und unter Kühlung mit Salzsäure versetzt. Es scheidet sich ein weisser Körper aus, der sich zu einem harzähnlichen Produkte zusammenballt. Hierauf wird die Flüssigkeit abgegossen und der Rückstand in Chloroform gelöst und rasch filtriert. Das Filtrat erstarrt bald zu einer festen, glasklaren Gallerte, die nach Wochen trüb wird und zusammensintert. Wird die Gallerte mit Ligroin geschüttelt und einige Wochen stehen gelassen, so flockt ein weisses Pulver aus, das aus feinen Nadelchen besteht. Die bei 50° getrocknete Substanz schmilzt bei 138—140°. Durch Kochen mit Wasser geht sie in das oben beschriebene Hydrat über.

0,0359 gr Subst. gaben 0,1907 gr CO₂ und 0,0321 gr H₂O

C₁₈H₁₄O₈ (358) Ber. C 60,33 H 3,91%

Gef. „ 60,57 „ 4,18%

Lösungsmittel abs. Alkohol, l = 1 dm, p = 4,9011, d = 0,8170

$$\alpha_D = -4,746 \quad [\alpha]_D^{20} = -118,51$$

Das *Magnesiumsalz* der *Dibenzoyl-weinsäure* bildet sich durch Kochen einer Lösung des Dibenzoyl-weinsäure-hydrates in 80-proz. Alkohol mit Magnesiumpulver, Abfiltrieren und Stehenlassen der zur Syrupdicke eingedampften Lösung im Exsikkator. Warzenförmige Krystalle, die sich bei 220° zu zersetzen beginnen.

0,2802 gr Subst. gaben 0,0309 gr MgO

C₁₈H₁₂O₆Mg Ber. Mg 6,98, Gef. 6,80%

Lösungsmittel: Wasser, l = 1 dm, p = 1,8680, d = 1,0033

$$\alpha_D = -1,952 \quad [\alpha]_D^{20} = -104,15.$$

Durch Einleiten von Ammoniak in eine eisgekühlte Lösung des Dibenzoyl-weinsäure-hydrates in Chloroform scheidet sich das *Ammoniumsalz* der *Dibenzoyl-weinsäure* feinkrystallinisch ab. Aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert beginnt es sich bei 190° zu zersetzen.

0,1394 gr Subst. gaben 0,2820 gr CO₂ und 0,0601 gr H₂O

C₁₈H₂₀O₆N₂ (392) Ber. C 55,10 H 5,10%

Gef. „ 55,18 „ 4,82%

Lösungsmittel: Wasser, l = 1 dm, p = 0,8316, d = 0,9991

$$\alpha_D = -1,260 \quad [\alpha]_D^{15} = -151,80.$$

Vergl. A. Pictet, B. 15, 2242 (1882); B. 13, 1178 (1880).

*Dibenzoyl-d-weinsäure-dimethylester*¹⁾.

Dieser Ester wurde erhalten durch Einleiten von Chlorwasserstoff in eine durch Eis gekühlte methylalkoholische Lösung: des Dibenzoyl-weinsäure-anhydrids, des Dibenzoylweinsäure-hydrates, der Dibenzoyl-weinsäure und des Dibenzoyl-weinsäure-mono-methylesters. Nach dem Umkrystallisieren aus Äthyl-, Methylalkohol oder Ligroin stellt er farblose Nadeln vom Smp. 132° dar. Der Monomethylester wird durch einstündiges Kochen des Anhydrids in Methanol als in Wasser unlösliches Öl erhalten, das sich bei der Vakuumdestillation unter Abscheidung von Benzoesäure zersetzt.

0,1801 gr Subst. gaben 0,4100 gr CO₂ und 0,0768 gr H₂O

C₂₀H₁₈O₈ Ber. C 67,17 H 4,66%
Gef. „ 62,10 „ 4,77%

Lösungsmittel: Benzol, l = 1 dm, p = 4,2815, d = 0,8915

$\alpha_D = -3,570$ $[\alpha]_D^{18} = -93,70$

Anilinsalz des Dibenzoyl-d-weinsäure-mono-anilides.

10 gr feinst pulverisiertes Anhydrid werden unter Schütteln in kleinen Anteilen in 30 gr Anilin eingetragen. Unter Selbsterwärmung geht das Anhydrid vollständig in Lösung. Zur Vervollständigung der Reaktion wird einige Minuten auf höchstens 80° erwärmt. Beim Abkühlen erstarrt der Kolbeninhalt unter Bildung schöner farbloser Nadeln zu einer festen Masse. Diese wird abgesaugt und mit Äther gewaschen. Zur Analyse wurde aus wenig Chloroform umkrystallisiert. Die Verbindung ist mit Ausnahme von Wasser in den üblichen Lösungsmitteln leicht löslich. Durch Alkali und Carbonat wird sie ebenso wie das Anhydrid und die freie Säure selbst bei Zimmertemperatur nicht nur gelöst, sondern auch unter Abspaltung von Benzoesäure verseift. Smp. 152°.

0,1145 gr Subst. gaben 0,2877 gr CO₂ und 0,0530 gr H₂O

0,1838 gr Subst. gaben 8,50 cm³ N₂ (17°, 720 mm)

C₃₀H₂₆O₇N₂ (526) Ber. C 68,44 H 4,94 N 5,32%
Gef. „ 68,54 „ 5,17 „ 5,15%

Lösungsmittel: abs. Alkohol. l = 1 dm, p = 1,4561, d = 0,8601

$\alpha_D = -0,978$ $[\alpha]_D^{20} = -78,24$

Umwandlung des Anilinsalzes beim Erhitzen.

5 gr der obigen Verbindung wurden eine Stunde durch Erhitzen auf 153° im Schmelzfluss erhalten. Es entstand eine schwach gelbliche Schmelze unter Entbindung von Anilin. Die nach dem Erkalten erhärtete Masse wurde aus Alkohol umkrystallisiert und die abgesaugten Krystalle mit viel Äther übergossen. In Äther blieb das Weinsäuredianilid ungelöst. Beim langsamen Verdunsten des Ätherfiltrates

¹⁾ Vergl. B. 15, 2243 (1882); Bl. [3] 11, 473 (1894); Soc. 69, 1585 (1896).

krystallisierte zuerst in gelblichen Blättchen das Anilino-maleïn-anil aus, später das Dibenzoyl-weinsäure-phenylimid. Alle drei Verbindungen wurden durch ihren Mischschmelzpunkt identifiziert¹⁾.

Dibenzoyl-d-weinsäure-phenylimid.

6 gr des Anilinsalzes des Dibenzoyl-weinsäure-mono-anilides werden in Chloroform gelöst und bei Zimmertemperatur Chlorwasserstoff eingeleitet. Nach einigen Minuten beginnt sich salzsaures Anilin abzuscheiden. Ist dessen Abscheidung beendet, wird filtriert und das Filtrat bis zur Ölkonsistenz eingeeengt. Nach einiger Zeit ist das Öl krystallinisch erstarrt. Das so erhaltene Rohprodukt kann aus Aceton, Alkohol, Acetessigester oder Chloroform umkrystallisiert werden. Die erhaltenen farblosen Nadeln schmelzen bei 173°. Stellt man diese Verbindung nach der Vorschrift von *C. Vallée*²⁾ aus Dibenzoyl-weinsäure-anhydrid und sym. Diphenyl-harnstoff dar, so ist sie immer von einer gelben, schwer zu trennenden Verbindung begleitet, die von diesem Autor als „gefärbte Unreinigkeit“ erwähnt worden ist. Diese Begleitsubstanz lässt sich vom Dibenzoyl-weinsäure-phenylimid durch fraktionierte Krystallisation aus Alkohol als schwerer löslicher Bestandteil gewinnen, aus dem sie in schwach grünlich schimmernden Blättchen vom Smp. 234° ausfällt. Durch den Mischschmelzpunkt identifizierten wir sie als Anilino-maleïn-anil.

0,1719 gr Subst. gaben	0,4370 gr CO ₂ und	0,0640 gr H ₂ O
0,0900 gr Subst. gaben	2,70 cm ³ N ₂ (19°; 712 mm)	
C ₂₄ H ₁₇ O ₆ N (415)	Ber. C 69,39	H 4,09 N 3,37%
	Gef. „ 69,35	„ 4,16 „ 3,28%

Anilino-maleïn-anil und Tartranilid.

Erhitzt man 10 gr Dibenzoyl-weinsäure-anhydrid mit 30 gr Anilin im Ölbade allmählich auf 160—170° und hält das Reaktionsgemisch einige Minuten auf dieser Temperatur, so entsteht eine schwach gelbliche Lösung. Beim Abkühlen krystallisieren zwei Verbindungen aus, gelbe Blättchen und weisse Nadelchen. Da eine Trennung der beiden Verbindungen durch fraktionierte Krystallisation aus Alkohol recht mühsam ist, empfiehlt sich folgendes Verfahren: Beim Abkühlen des Reaktionsgemisches krystallisieren zuerst hauptsächlich weisse Nadelchen aus, von denen schnell abfiltriert wird, wenn sich die gelben Blättchen abzuscheiden beginnen. Jede Fraktion wird für sich durch Umkrystallisieren aus Alkohol gereinigt. Die Ausbeute an beiden Verbindungen beträgt je 45%. Die gelbe Verbindung stellt das Anilino-maleïn-anil vom Smp. 235°, die weisse das Weinsäuredianilid vom Smp. 268—270° dar.

¹⁾ Die Vergleichssubstanzen wurden dargestellt nach: *Polikier*, B. 24, 2959 (1891); *W. Wislicenus* und *K. Spiro*, B. 22, 3350 (1889); *C. Vallée* (l. c.).

²⁾ *C. Vallée* (l. c.).

0,1333 gr Subst. gaben 0,3547 gr CO ₂ und 0,0551 gr H ₂ O			
0,1301 gr Subst. gaben 12,20 cm ³ N ₂ (17°; 719 mm)			
C ₁₆ H ₁₂ O ₂ N ₂	Ber. C 72,72	H 4,54	N 10,60%
(Anilino-maleïn-anil)	Gef. „ 72,60	„ 4,63	„ 10,44%
0,1009 gr Subst. gaben 0,2365 gr CO ₂ und 0,0485 gr H ₂ O			
0,1670 gr Subst. gaben 14,20 cm ³ N ₂ (24°; 718 mm)			
C ₁₆ H ₁₆ O ₄ N ₂	Ber. C 64,00	H 5,33	N 9,33%
(Tartranilid)	Gef. „ 63,98	„ 5,38	„ 9,23%

Reduktion des Anilino-maleïn-aniles.

2 gr Anilino-maleïn-anil werden in Eisessig gelöst und kurze Zeit mit Zinkstaub erhitzt. Die nunmehr fast farblose Lösung wird filtriert und in viel Wasser gegossen. Es scheiden sich Krystalle aus, die, aus Chloroform oder Benzol umkrystallisiert, weisse Blättchen vom Smp. 247° darstellen und auch durch den Mischschmelzpunkt als Oxalsäure-dianilid sichergestellt werden konnten. Dieselbe Verbindung entsteht auch, wenn auch in geringerer als 45% Ausbeute, durch Reduktion einer alkoholischen Lösung des Anilino-maleïn-aniles mittelst metallischen Natriums.

0,1252 gr Subst. gaben 0,3218 gr CO ₂ und 0,0572 gr H ₂ O			
0,1555 gr Subst. gaben 17,0 cm ³ N ₂ (18°; 710 mm)			
C ₁₄ H ₁₂ O ₂ N ₂	Ber. C 70,00	H 5,00	N 11,66%
	Gef. „ 70,12	„ 5,11	„ 11,73%

Bern, Institut für organische Chemie.

Untersuchungen über organische Phosphorsäureverbindungen II.

Einige Ester des Nitro-isobutyl-glycerins

von Fritz Zetzse und E. Zurbrügg.

(1. II. 26.)

Die Phosphorylierung des Nitro-isobutyl-glycerins mit Phosphor-oxychlorid nach der Methode von *E. Fischer*¹⁾ führt zu zwei verschiedenen Verbindungen, einem cyclischen Ester, bei dem sämtliche Hydroxyle des Nitro-isobutyl-glycerins mit einer Molekel Phosphorsäure verestert sind, und einem offenen Ester, bei dem nur eine Hydroxylgruppe verestert ist, je nachdem ob die Veresterung mit absolut trockenen Substanzen oder bei Gegenwart von wenig Wasser durchgeführt wird. Die Isolierung der letzteren Verbindung ist ziemlich verlustreich, da sie ausserordentlich alkaliempfindlich ist. Wir haben ausserdem zwei weitere cyclische Ester des Nitro-isobutyl-glycerins dargestellt, indem wir diese mit Phenyl-phosphorsäure-dichlorid und Anilido-phosphorsäure-dichlorid veresterten. *Autenrieth*²⁾ hat neulich

¹⁾ *E. Fischer* und *E. Pfähler*, B. **53**, 1615 (1920).

²⁾ *W. Autenrieth*, B. **58**, 2146 (1925).

Beispiele für die Verwendung dieser Säurechloride zur Einführung der Phosphorsäure gegeben. Wir haben diese Verbindungen zur Darstellung besonders acylierter Glycero-phosphate ebenfalls seit einiger Zeit benutzt und werden über unsere Ergebnisse demnächst ausführlich berichten.

Nitro-isobutyl-glycerin-[bicyclo-phosphat]. (Formel I, s. u.)

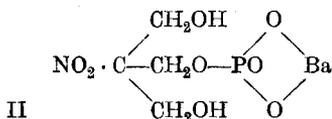
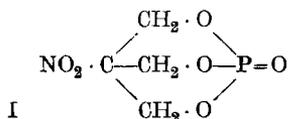
Eine Lösung von 0,1 Mol. Nitro-isobutyl-glycerin in 60 cm³ trockenem Pyridin wird bei -10° tropfenweise mit 0,1 Mol. Phosphoroxychlorid in 20 cm³ trockenem Pyridin unter dauerndem Umschütteln versetzt. Das Gemisch lässt man bei Zimmertemperatur einen Tag stehen und giesst es dann in 500 cm³ Eiswasser, das mit 120 cm³ 25-proz. Schwefelsäure angesäuert war. Dabei scheidet sich eine krystallinische Substanz ab, die abgesaugt und auf Ton gestrichen wird. Aus kochendem Wasser umkrystallisiert, erhält man den Körper rein weiss in grossen, prismatischen Krystallen. Die Ausbeute beträgt 12 gr = 62% der Theorie.

Der cyclische Triester schmilzt bei 243°. Er ist in kaltem Wasser, kaltem Alkohol und kaltem Äther wenig löslich. In der Siedehitze lösen sich 3 gr in 100 cm³ Wasser und ebenfalls 3 gr in 100 cm³ Alkohol.

Gegen Säuren ist er sehr beständig, er krystallisiert aus 10-proz. Schwefelsäure unverändert wieder aus.

Von Alkalien, auch Soda, wird er schon in der Kälte unter Gelbfärbung verseift.

0,1418 gr Subst. gaben	0,1262 gr CO ₂	und	0,0406 gr H ₂ O	
0,2390 gr Subst. gaben	15,1 cm ³ N ₂	bei	16° und 714 mm	
0,5142 gr Subst. gaben	0,1314 gr Mg ₂ P ₂ O ₇			
C ₄ H ₆ O ₆ NP	Ber. C 24,60	H 3,10	N 7,18	P 15,91%
	Gef. „ 24,34	„ 3,20	„ 6,96	„ 16,30%



Nitro-isobutyl-glycerin-phosphorsaures Barium. (Formel II.)

Zu einer auf -10° abgekühlten Lösung von 0,1 Mol. Nitro-isobutyl-glycerin in 60 cm³ Pyridin, mit 1 cm³ Wasser angefeuchtet, werden im Laufe einer halben Stunde 0,1 Mol. Phosphoroxychlorid in 20 cm³ Pyridin unter dauerndem Umschütteln und Kühlen in einer Kältemischung zugetropft. Nach 24-stündigem Stehen bei Zimmertemperatur wird das Gemisch in 500 cm³ mit 120 cm³ 25-proz. Schwefelsäure angesäuertes Eiswasser gegossen. Der Flüssigkeit setzt man 0,15 Mol. Silbercarbonat zur Fällung der entstandenen Chlorwasser-

stoffsäure zu und schüttelt eine Stunde auf der Schüttelmaschine. Nach dem Abfiltrieren des Silberchlorids scheidet man mit Schwefelwasserstoff das überschüssige Silberion ab. In der vom Silbersulfid abfiltrierten Flüssigkeit wird unter möglichster Vermeidung eines Überschusses mit Bariumhydroxyd die Schwefelsäure ausgefällt. Nach dem Filtrieren vom Bariumsulfat wird mit Kohlendioxyd das überschüssige Bariumhydroxyd gefällt. Die über Tierkohle abgesaugte Flüssigkeit dampft man nun unter vermindertem Druck bei 40° Wasserbadtemperatur zur Trockne ein. Der Rückstand wird in 300 cm³ Wasser gelöst, von Spuren von Bariumcarbonat abfiltriert und die Lösung bis auf ca. 100 cm³ im Vakuum eingedampft.

Bei Zusatz von Alkohol scheidet sich das Bariumsalz der Nitro-isobutyl-glycerin-phosphorsäure als noch unreines, aber krystallinisches Pulver ab, das abfiltriert, mit Alkohol und Äther gewaschen und im Vakuum-Trockenapparat getrocknet wird.

Die Ausbeute beträgt ca. 8 gr oder 22% der Theorie.

Zur Reinigung löst man die Substanz abermals im Wasser, schüttelt die gelbe Lösung mit alkalifreier Tierkohle und versetzt sie nach dem Filtrieren mit anderthalbmal soviel Alkohol als Wasser zum Lösen benutzt wurde, worauf sich das Bariumsalz rein weiss in fein krystalliner Form abscheidet. Nun wird es abfiltriert und im Vakuum-Trockenapparat scharf getrocknet.

Gegen Alkalien ist das Bariumsalz sehr empfindlich; es wird von diesen zu Phosphorsäure unter Zersetzung des Nitro-isobutyl-glycerins verseift.

0,1836 gr Subst. gaben 0,0872 gr CO₂ und 0,0384 gr H₂O

0,2130 gr Subst. gaben 0,1348 gr BaSO₄

C ₄ H ₈ O ₈ NPBa	Ber. C 13,10	H 2,20	Ba 37,49%
	Gef. „ 12,95	„ 2,35	„ 37,25%

Nitro-isobutyl-glycerin-[phenyl-cyclo-phosphat]. (Formel III, s. u.)

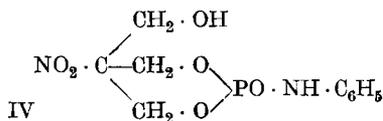
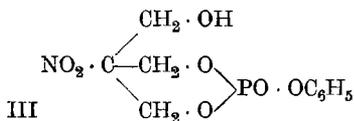
Man vereinigt unter guter Kühlung eine Lösung von 0,1 Mol. Nitro-isobutyl-glycerin in 20 cm³ Chinolin mit einem Gemisch von 0,1 Mol. Phenyl-phosphorsäure-chlorid und 20 cm³ Chloroform. Dieses Gemisch wird 24 Stunden bei 45° stehen gelassen. Nach abermaligem Zusatz von 50 cm³ Chloroform wäscht man die Flüssigkeit mit 1-proz. Salzsäure, 10-proz. Natriumbicarbonatlösung und endlich mit Wasser. Die Chloroformlösung wird mit Natriumsulfat getrocknet; hierauf verdunstet man den grössten Teil des Chloroforms an der Luft und den Rest im Vakuum-Exsiccator. Der Rückstand bleibt 4 Wochen über Phosphorperoxyd und Paraffin im Exsiccator. Man erhält so ein hellgelbes Öl, das im Vakuum bei 11 mm nicht unzersetzt destillierbar ist.

Der Ester ist leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Aceton, Essigester; unlöslich in Wasser.

Durch Alkalien bezw. Erdalkalien wird er zu Phenyl-phosphorsäure unter Zersetzung des Nitro-isobutyl-glycerins verseift.

0,2384 gr Subst. gaben 0,3611 gr CO₂ und 0,0940 gr H₂O

C₁₀H₁₂O₇NP Ber. C 41,50 H 4,18%
Gef. „ 41,31 „ 4,41%



Nitro-isobutyl-glycerin-[anilido-cyclo-phosphat]. (Formel IV.)

0,01 Mol. Nitro-isobutyl-glycerin werden in 10 cm³ absolut trockenem Pyridin gelöst und langsam 0,01 Mol. Anilido-phosphorsäure-dichlorid in 10 cm³ Chloroform zugesetzt. Die Temperatur steigt hierbei um 10—15 Grade. Dem Gemisch werden nach zwei Tagen 100 cm³ Wasser zugesetzt, worauf die Flüssigkeit mit Äther extrahiert wird. Beim Waschen der ätherischen Lösung mit verdünnter Schwefelsäure schieden sich 1,0 gr (= 35% der Theorie) feiner, leicht rötlicher Nadeln ab, die bei 190° sintern, bei 192—194° unter Zersetzung schmelzen und das Nitro-isobutyl-glycerin-[anilido-cyclo-phosphat] darstellen. Aus der ätherischen Lösung wurde das unveränderte Nitro-isobutyl-glycerin zurückgewonnen. Die Verbindung ist leicht löslich in Essigester, Alkohol und Aceton, schwer in Äther und Chloroform. Der Smp. des aus Äther umkrystallisierten Rohproduktes ändert sich nicht.

0,1378 gr Subst. gaben 0,2098 gr CO₂ und 0,0535 gr H₂O

0,2682 gr Subst. gaben 0,1041 gr Mg₂P₂O₇

C₁₀H₁₃O₆N₂P (288,2) Ber. C 41,64 H 4,55 P 10,77%
Gef. „ 41,52 „ 4,34 „ 10,82%

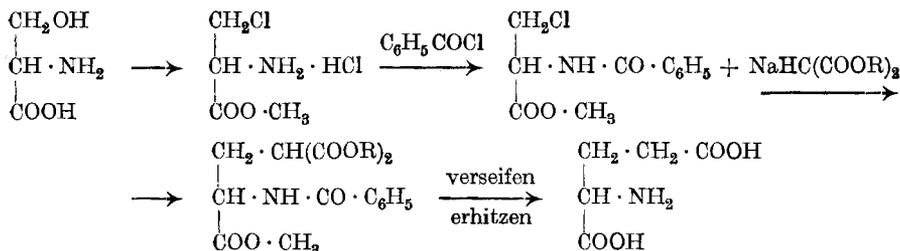
Bern, Institut für organische Chemie.

Über die Konfiguration der d-Glutaminsäure, des d-Ornithins und d-Lysins

von P. Karrer, K. Escher und Rose Widmer ¹⁾.

(3. II. 26.)

Nachdem es gelungen war, die l-Asparaginsäure konfiguratив abzuklären²⁾ und zu beweisen, dass sie zur selben sterischen Reihe wie die natürlich auftretenden Formen des Alanins, Serins, Cystins und Leucins gehört, versuchten wir, auch die natürliche, rechtsdrehende Glutaminsäure diesem System anzugliedern. Der geeignetste Weg hierfür schien uns vom optisch aktiven Serin über die aktive α -Benzoyl-amino- β -chlorpropionsäure zu führen; wenn sich letztere mit Natriummalonester kondensieren und nachher aus dem Kondensationsprodukt Kohlendioxyd abspalten liess, so musste Glutaminsäure entstehen und zwar ohne dass am asymmetrischen System des Serins ein Eingriff erfolgte:



Die Synthese der Glutaminsäure liess sich in der Tat auf diesem Wege erreichen. Der Prozess ist allerdings mit erheblichen Materialverlusten verknüpft, da sich Nebenreaktionen abspielen. Im besonderen gelang es uns bei der letzten Phase, der Überführung des α -Benzoylamino- β -chlorpropionsäure-esters in Glutaminsäure, nur eine Ausbeute von 20% zu erzielen. Leider ist dieser letzte Teil der Reaktionsfolge von einer vollständigen Racemisierung des Produktes begleitet; gleichgültig, ob wir die Kondensation mit Natriummalonester in Alkohol oder Benzol vornahmen, wurde die Glutaminsäure stets in völlig inaktivem Zustand erhalten.

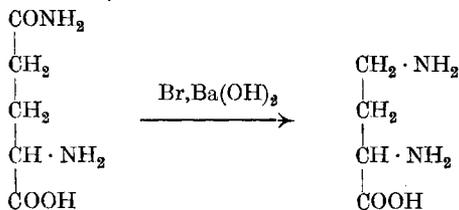
Dieser Weg erwies sich somit zur Lösung des gestellten Problems ungeeignet, und als Resultat ausserordentlich zahlreicher, nach verschiedensten Seiten variiertter Versuche können wir bloss eine neue Synthese der d,l-Glutaminsäure, und zwar mit Serin als Ausgangs-

¹⁾ Frl. Dr. R. Widmer hat die Synthese der Glutaminsäure aus Serin durchgeführt, Hr. K. Escher die übrigen Versuche mit den Diaminosäuren.

²⁾ Helv. 6, 957 (1923).

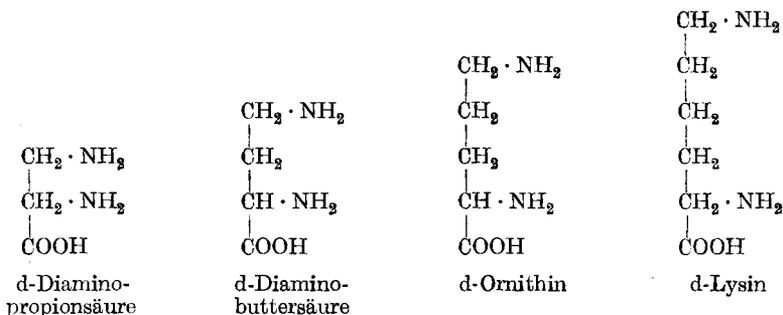
punkt buchen; die erste Glutaminsäuresynthese hat *Wolff*¹⁾ durch Reduktion von α -Oximinoglutarsäure ausgeführt.

Wir versuchten hierauf, der eingangs aufgeworfenen Frage von einer anderen Seite näher zu kommen. Durch Abbau des Acetyl-l-asparagins mit Brom und Barytwasser haben *Karrer* und *Schlosser*²⁾ zunächst l-Glyoxalidon-2-carbonsäure-5 und daraus d-Diaminopropionsäure erhalten. In ähnlicher Art ist es uns gelungen, das natürliche d-Glutamin bzw. seine Acetylverbindung in optisch aktive, als Chlorhydrat rechtsdrehende α,γ -Diaminobuttersäure überzuführen:



Die optisch aktive α,γ -Diaminobuttersäure war noch nicht bekannt. Dem von *E. Fischer* beschriebenen Racemat gleicht sie in der Bildung eines ziemlich schwer löslichen, gut krystallisierten Oxalates, das ihre Isolierung und Reinigung erleichtert. Dessen spezifische Drehung in Wasser fanden wir $[\alpha]_D = +7,8^\circ$ (Chlorhydrat $+8,2^\circ$).

Mit der (aus Asparagin dargestellten) d-Diaminopropionsäure und mit natürlichem d-Ornithin und natürlichem d-Lysin bildet die α,γ -Diaminobuttersäure eine homologe Reihe, und es muss sich daher durch Vergleich ihres optischen Verhaltens zeigen lassen, ob sie alle dieselbe Konfiguration besitzen.



Da unsere aktive d-Diaminobuttersäure konfigurativ der d-Glutaminsäure, die d-Diaminopropionsäure der l-Asparaginsäure (sowie l-Serin, l-Cystin, d-Alanin, l-Leucin und l-Histidin) entspricht, wird auch für d-Glutaminsäure, d-Ornithin und d-Lysin der gleiche sterische Bau, den die l-Asparaginsäure hat, erwiesen sein, wenn die drei höheren Glieder der obenstehenden homologen Reihe mit der d-Diaminopropionsäure konfigurativer verbunden werden können.

¹⁾ A. 260, 119 (1890)

²⁾ Helv. 6, 411 (1923).

Die Frage, wie sich die spezifischen Drehungen bei Substanzen, die einer homologen Reihe angehören, von einem Glied zum anderen ändern, hat bekanntlich früher, anlässlich der Diskussionen über das *Guye'sche* Asymmetrieprodukt, in der Literatur einen breiten Raum eingenommen. Dabei hat man zwar die *Guye'schen* Vorstellungen, dass das Gewicht der Radikale, die mit dem asymmetrischen Kohlenstoffatom verbunden sind, die Grösse des Rotationsvermögens bestimmt und die spezifischen Drehungen innerhalb einer homologen Reihe von Glied zu Glied wachsen, aufgeben müssen. Aber diese Hypothese hat immerhin dazu angeregt, homologe Reihen optisch aktiver Körper miteinander zu vergleichen. So wurden die Ester der in Wasser rechtsdrehenden Glycerinsäure bis zum Oktylester hinauf dargestellt und sämtlich linksdrehend gefunden; die Ester der d-Weinsäure waren alle rechtsdrehend, ebenso diejenigen der Phenyl-chlor-essigsäure, und die Fleischmilchsäure gab — man drang bis zum Oktylester vor — lauter linksdrehende Ester. Es ist also nicht zu verkennen, dass sich in allen diesen homologen Reihen die sterisch zusammengehörenden Verbindungen optisch recht nahestehen. Allerdings nimmt innerhalb der Reihe die spezifische Rotation nicht stetig zu oder ab, sondern das Drehungsvermögen erreicht an beliebiger Stelle ein Maximum. Für die Ester der Glycerinsäure wurde beispielsweise gefunden:

Methylester $[\alpha]_D = -4,8$	Heptylester $[\alpha]_D = -11,3^0$
Äthylester $[\alpha]_D = -9,18$	Octylester $[\alpha]_D = -10,2^0$
Propylester $[\alpha]_D = -12,94$	
Butylester $[\alpha]_D = -13,19$	

Nach diesen Erfahrungen wird man auch für unsere vier homologen Diamino-carbonsäuren ähnliche und gleichsinnige spezifische Drehungen erwarten, sofern sie zur selben sterischen Reihe gehören; und man wird aus analogem Rotationsvermögen für sie umgekehrt gleiche Konfiguration folgern dürfen.

Zum Vergleich sind die freien Diaminosäuren und alle ihre Derivate, die noch freie salzbildende Gruppen besitzen, ungeeignet, da durch die Salzbildung Komplikationen hervorgerufen werden können. Wir stellten daher von allen vier Säuren die N-Dibenzoylderivate her und verschlossen deren Carboxylgruppen durch Methyl- und Äthylreste. Ihre Drehungen wurden in Methylalkohol und Äthylalkohol bestimmt:

d-Diamino-propionsäure-chlorhydrat $\text{CH}_2\text{NH}_2 \cdot \text{CHNH}_2 \cdot \text{COOH}, \text{HCl}$	$[\alpha]_D = +25^0$ (i. Wasser)
d- α , γ -Diamino-buttersäure-chlorhydrat $\text{CH}_2\text{NH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CHNH}_2 \cdot \text{COOH}, \text{HCl}$	$[\alpha]_D = +8,2^0$ (i. Wasser)
d-Ornithin-chlorhydrat $\text{CH}_2\text{NH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CHNH}_2 \cdot \text{COOH}, \text{HCl}$	$[\alpha]_D = +16,8$ „
d-Lysin-bichlorhydrat $\text{CH}_2\text{NH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CHNH}_2 \cdot \text{COOH} \cdot 2 \text{HCl}$	$[\alpha]_D = +15,3^0$ „

N-Dibenzoyl-d-diamino-propionsäure-methylester	$[\alpha]_D = -21,58^\circ$ (in CH_3OH)
N-Dibenzoyl-d- α , γ -diamino-buttersäure-methylester	$[\alpha]_D = -22,7^\circ$ „
N-Dibenzoyl-d-ornithin-methylester	$[\alpha]_D = -13,2^\circ$ „
N-Dibenzoyl-d-lysin-methylester	$[\alpha]_D = -18,6^\circ$ „
N-Dibenzoyl-d-diamino-propionsäure-äthylester	$[\alpha]_D = -13,3^\circ$ (in $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$)
N-Dibenzoyl-d- α , γ -diamino-buttersäure-äthylester	$[\alpha]_D = -11,74^\circ$ „
N-Dibenzoyl-d-ornithin-äthylester	$[\alpha]_D = -8,6^\circ$ „
N-Dibenzoyl-d-lysin-äthylester	$[\alpha]_D = -16,2^\circ$ „

Wir entnehmen hieraus:

1. alle vier homologen Säuren drehen als Chlorhydrate rechts;
2. werden ihre N-Dibenzoyl-methylester bereitet, so schlägt die Drehung bei allen vier Verbindungen nach negativ um; die vier Methylester zeigen sehr ähnliche Werte der spez. Rotationen;
3. alle vier N-Dibenzoyl-carbonsäure-äthylester besitzen etwas geringere Drehungen als die entsprechenden Methylester, unter sich weichen sie wenig voneinander ab und sind sämtlich negativ.

Diese vergleichenden optischen Daten lassen keine andere Interpretation zu, als dass *d-Diamino-propionsäure*, *d- α , γ -Diamino-buttersäure*, *d-Ornithin* und *d-Lysin* sterisch analog gebaut sind und dieselbe Konfiguration haben. d-Glutaminsäure, d-Ornithin und d-Lysin werden damit konfiguratив an die gleiche sterische Reihe angeschlossen, der auch alle anderen, konfiguratив geklärten, natürlichen Aminosäuren (d-Alanin, l-Serin, l-Cystin, l-Asparaginsäure, l-Leucin, l-Histidin) angehören. Dies ist die Konfiguration, der man die Bezeichnung 1 gegeben hat.

In der folgenden Abhandlung¹⁾ ist beschrieben, dass man von natürlichem d-Ornithin über die α -Benzoylamino- δ -oxy-valeriansäure, indem man letztere mit Jodwasserstoffsäure erhitzt, zu Prolin gelangen kann. Dabei tritt teilweise Racemisierung ein; aber es gelang, neben d,l-Prolin, allerdings nicht in vollkommen reinem Zustand, eine Substanz in kleiner Menge zu isolieren, die alle für l-Prolin charakteristischen Merkmale zeigte. Damit ist es wahrscheinlich geworden, dass natürliches l-Prolin und die damit konfiguratив zusammenhängenden Verbindungen l-Hygrinsäure, l-Stachydrin und l-Nicotin, die gleiche Konfiguration wie die anderen aliphatischen Aminosäuren aus Eiweiss haben.

Nachdem jetzt die wichtigsten natürlich vorkommenden Aminosäuren konfiguratив geklärt sind, mag es angezeigt erscheinen, das bisher Erreichte einmal zusammenzustellen.

Bezüglich der Bezeichnung solcher aktiver Verbindungen sind in dem Masse, als man in der Erkenntnis ihrer Konfiguration Fortschritte machte, mehrfach neue Vorschläge aufgetaucht, so dass es heute für einen dem Gebiete Fernerstehenden nicht ganz leicht ist,

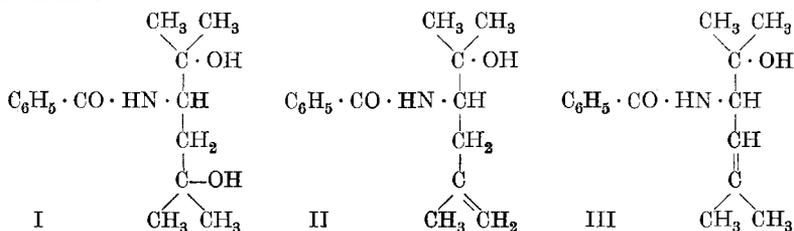
¹⁾ P. Karrer und Maximilian Ehrenstein, Helv. 9, 323 (1926).

sich hier zurechtzufinden. Während z. B. *Clough* mit „d“ und „l“ die Zugehörigkeit einer Substanz zu einer bestimmten sterischen Reihe und mit *d* und *l* ihr Drehungsvermögen angibt, wählt *Freudenberg* zur Kennzeichnung der Konfiguration die Zeichen *d* und *l* und zur Angabe der Drehung + und –.

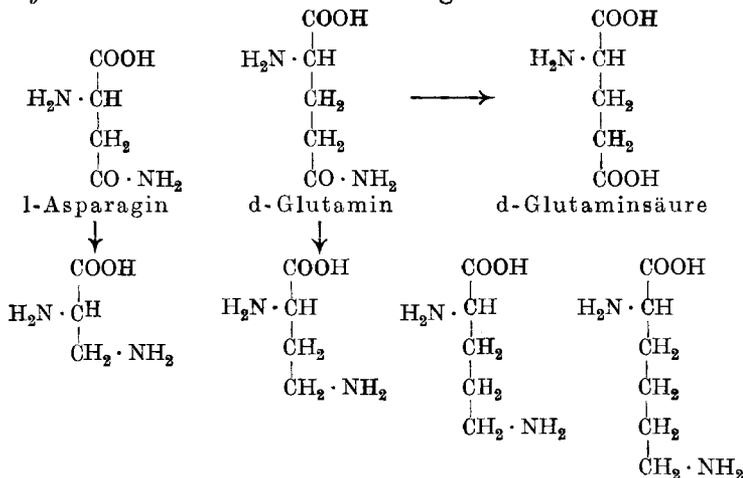
Bei der in der Literatur fest verankerten Bezeichnungsweise für viele optisch aktive Naturstoffe wäre es vielleicht zweckmässiger, für die Bezeichnung ihrer sterischen Beziehungen die Buchstaben *d* und *l* überhaupt nicht zu benutzen. Trotz den Bedenken, die gegen die Einführung einer weiteren Bezeichnungsart mit Recht geltend gemacht werden können, wäre im Interesse der Klarheit und der didaktischen Vorteile eine neue Benennungsweise von Nutzen. Sie könnte darin bestehen, dass die Konfiguration der natürlichen Aminosäuren und vieler natürlicher α -Oxysäuren, wie der Fleischmilchsäure, die bisher als *l* oder als „l“-Konfiguration bezeichnet wurde, zur Charakterisierung das griechische λ bekäme und die enantiomorphe Reihe ρ -Konfiguration genannt würde. Diese beiden Buchstaben sind bisher in unserer Wissenschaft nicht gebräuchlich und können daher keinen Anlass zu Verwechslungen geben; sie lassen aber ohne weiteres die Beziehungen zur „l“ und zur „d“-Konfiguration erkennen. Die Fleischmilchsäure wäre z. B. als λ -d-Milchsäure, natürliches Alanin als λ -d-Alanin zu benennen. Bevor diese Nomenklaturfrage nicht international geregelt ist, verzichten wir indessen auf die Benützung solcher neuer Zeichen und lassen den Aminosäuren ihre alten Namen, die von ihrer spez. Drehung, nicht ihrer Konfiguration abgeleitet sind.

Die sterische Übereinstimmung von natürlichem Alanin, natürlichem Serin, Cystin, natürlichem Asparagin und natürlicher Asparaginsäure, natürlichem Histidin und natürlichem Leucin ist durch folgende Übergänge abgeklärt worden¹⁾:

¹⁾ Aus N-Benzoyl-asparaginsäure-ester und Methylmagnesiumsalz bildet sich, wie früher beschrieben wurde [Helv. **8**, 360 (1925)], 1-2-Methyl-5-methyl-2-oxy-5-oxy-4-benzoyl-amino-hexan (I) und aus diesem eine Verbindung, die als 1-2-Methyl-5-methyl-5-oxy-4-benzoyl-amino-hexen-1 (II) angesprochen worden ist. Der oxydative Abbau derselben mit Ozon, den wir neuerdings ausführten, ergab neben Formaldehyd und Ameisensäure auch Aceton, so dass das Produkt wahrscheinlich ein Gemisch mit dem isomeren 1-2-Methyl-5-methyl-5-oxy-4-benzoyl-amino-hexen-2 (III) darstellt. Die früheren Betrachtungen betreffs Konfiguration von Asparaginsäure und Leucin werden davon nicht berührt.

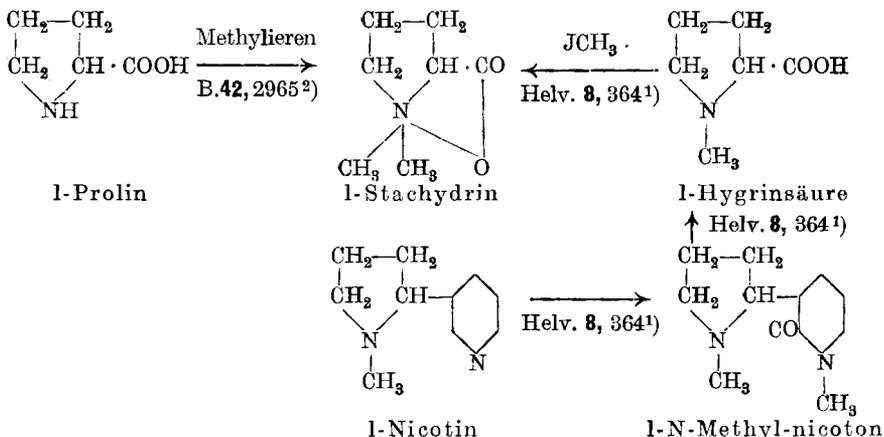


Mit der d-Diamino-propionsäure und damit mit allen vorgenannten, natürlichen Aminosäuren wurden in dieser Arbeit die natürliche d-Glutaminsäure, natürliches d-Ornithin und natürliches d-Lysin konfiguratив verknüpft, indem wir die Rotationen der vier homologen N-Dibenzoyl-diamino-carbonsäure-ester verglichen haben:



	d-Diamino-propionsäure	d-Diamino-buttersäure	d-Ornithin	d-Lysin
Chlorhydrate	$[\alpha]_D = +25^\circ$	$[\alpha]_D = +8,2^\circ$	$[\alpha]_D = +16,8^\circ$	$[\alpha]_D = +15,3^\circ$
N-Dibenzoyl-carbonsäure-methylester	$[\alpha]_D = -21,5^\circ$	$[\alpha]_D = -22,7^\circ$	$[\alpha]_D = -13,2^\circ$	$[\alpha]_D = -18,6^\circ$
N-Dibenzoyl-carbonsäure-äthylester	$[\alpha]_D = -13,3^\circ$	$[\alpha]_D = -11,7^\circ$	$[\alpha]_D = -8,6^\circ$	$[\alpha]_D = -16,2^\circ$

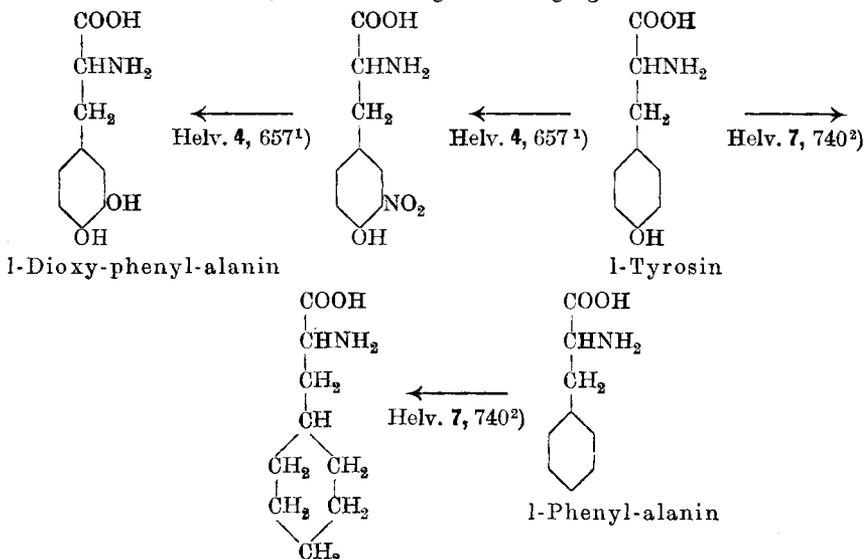
Natürliches l-Prolin stimmt in seiner Konfiguration mit Stachydrin und natürlichem l-Nicotin überein:



¹⁾ P. Karrer u. Rose Widmer, Helv. 8, 364 (1925).

²⁾ Engeland, B. 42, 2965 (1909).

Endlich besitzen l-Phenylalanin, l-Tyrosin und l-Dioxy-phenyl-alanin unter sich denselben sterischen Bau, was durch folgende Übergänge bewiesen ist:



Wir sehen, dass es nunmehr gelungen ist, von den natürlichen Bausteinen des Eiweiss alle mit Ausnahme von Valin, Isoleucin (Norleucin), Tryptophan und Oxyprolin konfigurativ unter sich und mit einfacheren Alkaloiden zu verbinden, und zwar derart, dass wir zur Zeit drei Gruppen unterscheiden können, für deren Angehörige gleiche Konfiguration bewiesen ist:

1. Gruppe: d-Alanin, l-Serin, l-Cystin, l-Asparaginsäure, l-Asparagin, l-Histidin, l-Leucin, d-Glutaminsäure, d-Glutamin, d-Ornithin und d-Lysin.
2. Gruppe: l-Phenyl-alanin, l-Tyrosin, l-Dioxy-phenyl-alanin.
3. Gruppe: l-Prolin, l-Hygrinsäure, l-Stachydrin, l-Nicotin.

Ob die drei Gruppen in ihrer sterischen Ausbildung übereinstimmen, steht nicht fest, ist aber sehr wahrscheinlich. Besonders wahrscheinlich ist die konfigurative Übereinstimmung der Gruppen 1 und 3, da aus d-Ornithin l-Prolin, wenn auch in nicht ganz reinem Zustand, aber mit allen charakteristischen Merkmalen, erhalten wurde. Dasselbe wird man auch von der Konfiguration der vier Eiweiss-aminosäuren, von denen wir noch nichts Bestimmtes wissen (Valin, Isoleucin, Oxyprolin und Tryptophan) sagen können. Der einheitliche Zug uniformer Konfiguration, der durch alle diese natürlichen α -Aminocarbonsäuren, α -Oxy-carbonsäuren und einfachen Alkaloide geht, wird schwerlich durch eine einzelne Aminosäure durchbrochen werden.

Vor einigen Jahren hat schon Clough³⁾ aus dem Umstand, dass die spezifischen Drehungen der natürlichen Eiweiss-aminosäuren bei

¹⁾ E. Waser und M. Lewandowsky.

³⁾ Soc. 113, 526 (1918).

²⁾ E. Waser und E. Brauchli.

Zusatz von Salzen, Änderung des Lösungsmittels oder bei der Acylierung gleichsinnig beeinflusst werden, die Folgerung gezogen, dass alle natürlichen Aminosäuren dieselbe Konfiguration besitzen. Diese Hypothese hat indessen eine genauere experimentelle Prüfung, wie sie nun im Laufe der letzten Jahre durchgeführt wurde, nicht unnötig gemacht. Denn wie bei der sehr verschiedenartigen Konstitution der Eiweiss-aminosäuren zu erwarten ist, hat diese Regel Ausnahmen. So ist z. B. schon aus der Arbeit von *Clough* zu ersehen, dass die Glycyl-derivate von d-Alanin, d-Valin, l-Leucin, l-Asparagin u. a. m. in Wasser stärker links drehen als die entsprechenden einfachen Aminosäuren, während bei den Glycylverbindungen von l-Asparaginsäure und l-Phenylalanin die Drehwerte gegenüber denjenigen der Aminosäuren in positiver Richtung verschoben sind¹⁾.

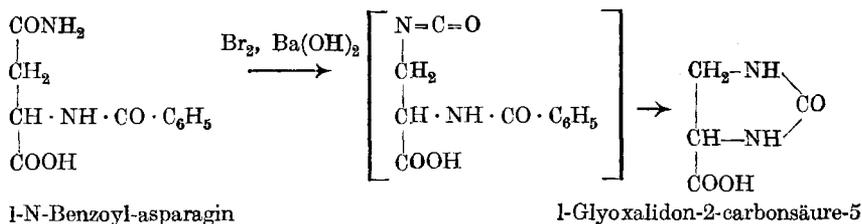
Der eine von uns hat mit *Herbert C. Storm* neuerdings die spezifischen Rotationen von Alanin, Leucin, Tyrosin, ihren N-Acetyl-derivaten und deren Methylestern in wässriger Lösung (Acetyl-leucin in Alkohol) verglichen und gefunden, dass bei d-Alanin und l-Leucin der Übergang in die Acetylaminosäure und den Acetylaminosäure-methylester mit einer Drehungsabnahme, beim l-Tyrosin mit einer Drehungszunahme begleitet ist.

Solche Vergleiche können zweifellos nur dann überzeugende Resultate fördern, wenn sie an konstitutionell sehr nahe verwandten Verbindungen, z. B. homologen Reihen, ausgeführt werden und wenn man zudem alle salzbildenden Gruppen eliminiert.

	Freie Aminosäure	Acetylaminosäure	Acetylaminosäure-methylester
d-Alanin	$[\alpha]_D^{20} = + 2,70^\circ$ wässrige Lösung	$[\alpha]_D^{16} = - 45,59^\circ$ wässrige Lösung	$[\alpha]_D^{16} = - 64,30^\circ$ wässrige Lösung
l-Leucin	$[\alpha]_D^{20} = - 10,4^\circ$ wässrige Lösung	$[\alpha]_D^{16} = - 12,09^\circ$ alkoholische Lösung	$[\alpha]_D^{16} = - 17,22^\circ$ wässrige Lösung
l-Tyrosin	$[\alpha]_D^{45} = - 36,5^\circ$ wässrige Lösung	$[\alpha]_D^{23} = + 37,76^\circ$ wässrige Lösung	rechtsdrehend ($[\alpha]_D$ ca. $+ 17^\circ$)

Im Anhang zu den oben besprochenen Versuchen wird im experimentellen Teil der Abbau von N-Benzoyl-asparagin mit Brom und Barytwasser beschrieben. Er wurde von *W. Jäggi* experimentell bearbeitet. Wie beim entsprechenden Abbau des N-Acetyl-asparagins bildet sich auch hier unter Eliminierung des Benzoylrestes l-Glyoxalidon-2-carbonsäure-5.

¹⁾ l. c. p. 540.



Ferner hat *W. Klarer* aus d-Diamino-propionsäure den Methyl-ester bezw. dessen Chlorhydrat und daraus das Dipeptid der d-Diamino-propionsäure dargestellt. (Vgl. experimenteller Teil.)

Experimenteller Teil.

Darstellung von Acetyl-d-glutamin.

d-Glutamin wurde nach den Angaben von *E. Schulze* aus Runkel-rüben hergestellt.

5 gr d-Glutamin, in 35 cm³ n. Natronlauge gelöst (die molekulare Menge entspricht 34,25 cm³ NaOH), wurden im Laufe einer Stunde mit 5,3 gr Acetylchlorid (2 Mol.), die in 100 cm³ Äther gelöst waren, und mit 100 cm³ n. Natronlauge in Einzelportionen von 2 bis 3 cm³ versetzt. Nach jeder Zugabe von 3 cm³ ätherischer Acetylchloridlösung und von 3 cm³ Natronlauge haben wir die Flüssigkeit eine Minute lang kräftig geschüttelt. Am Schluss der Operation setzt man das Schütteln noch 15 Minuten lang fort, trennt hierauf die Ätherschicht ab, stellt die wässrige Lösung mit Salzsäure schwach kongosauer und dampft sie im Vakuum bei 40° zur Trockene ein. Der Rückstand wird dreimal, im ganzen mit 250 cm³ absolutem Alkohol, ausgekocht und das alkoholische Extrakt auf dem Wasserbad eingedunstet. Es hinterbleibt ein krystalliner Rückstand von fast reinem Acetyl-glutamin. Dieses wird aus Alkohol umkrystallisiert und so in Form kleiner Nadeln erhalten. Smp. 199°. Beste Ausbeute 70%, meist etwas weniger. Acetyl-glutamin ist leicht löslich in Wasser und 90-proz. Alkohol, schwerer in absolutem Alkohol, fast unlöslich in Äther und Essigester.

0,00831 gr Subst. gaben 0,01359 gr CO₂ und 0,00480 gr H₂O

0,00637 gr Subst. gaben 0,860 cm³ N₂ (20°, 726 mm)

C₇H₁₂O₄N₂ Ber. C 44,65 H 6,48 N 14,88%

Gef. „ 44,60 „ 6,46 „ 14,80%

Polarisation:

0,2230 gr Substanz, gelöst in Wasser. Gewicht der Lösung 12,1152 gr.

l = 1 dm, d = 1,0 α_D²¹ = -0,230° [α]_D²¹ = -12,5°.

Hofmann'scher Abbau von Acetyl-d-glutamin; d-α,γ-Diamino-buttersäure.

5,43 gr Acetyl-glutamin (1 Mol.) wurden in 90 cm³ Bariumhydroxydlösung (1 Mol.; 1 cm³ der Bariumhydroxydlösung enthielt 0,02741 gr Bariumhydroxyd) gelöst, dazu 4,6 gr Brom (2 Mol.) und

116 cm³ Wasser gefügt und die Lösung während 10 Minuten sich selbst überlassen. Darauf wurden weitere 360 cm³ (4 Mol.) der gleichen Bariumhydroxydlösung zugegeben und eine Stunde auf dem Wasserbade auf 80° erhitzt. Nach dem Erkalten haben wir die Hauptmenge des Bariumions mit Kohlendioxyd ausgefällt, den Rest genau mit Schwefelsäure, so dass weder mit Schwefelsäure noch mit Bariumhydroxyd eine Trübung eintrat. Zur Entfernung des Broms wurde die Lösung mit Silbercarbonat an der Turbine verrührt und dann das in Lösung gegangene Silber mit Schwefelwasserstoff ausgefällt. Nach dem Abfiltrieren dampfte man die Lösung im Vakuum bei einer Temperatur, die 40° nicht überstieg, bis auf 30 cm³ ein. Darauf wurde die mit dem gleichen Volumen konz. Salzsäure versetzte Flüssigkeit 1 Stunde am Rückfluss zum Sieden erhitzt, im Vakuum zur Trockene verdampft und mehrmals mit abs. Alkohol behandelt, um braune, sirupöse Verunreinigungen wegzuschaffen. Der Rückstand enthält neben Glutaminsäure-chlorhydrat das Hydrochlorid der Diamino-buttersäure. Das Hydrochlorid erwies sich wegen seiner äusserst leichten Löslichkeit in Wasser zur Isolierung als unzweckmässig, dagegen konnte die Diamino-buttersäure als Oxalat, das in Wasser verhältnismässig schwer löslich ist, rein isoliert werden.

Zu diesem Zwecke wurde die wässrige Lösung des Chlorhydrates mit Silberoxyd behandelt, das in Lösung gegangene Silber mit Schwefelwasserstoff ausgefällt und die stark alkalisch reagierende Flüssigkeit auf dem Wasserbade auf ca. 2 cm³ eingedampft. Darauf fügte man eine möglichst konz. Lösung von Oxalsäure bis zur deutlich sauren Reaktion hinzu und kühlte mit Eis ab. Das sich nach einigem Stehen abscheidende Produkt wurde abgenutscht, mit wenig Eiswasser gewaschen und aus wenig Wasser umkrystallisiert. Das Oxalat krystallisiert in schönen, farblosen Tafeln, die sich nach mehrfachem Umkrystallisieren aus Wasser bei 205° unter Aufschäumen zersetzen¹⁾. Im Gegensatz zu der inaktiven Verbindung¹⁾, die 2 Mol. H₂O enthält, krystallisiert das aktive d- α , γ -Diamino-buttersäure-oxalat ohne Krystallwasser. Sonst zeigen die beiden Verbindungen ganz ähnliche Eigenschaften. Das Kupfersalz (der geringen Menge wegen konnte es nicht isoliert werden) und das Chlorhydrat der aktiven Verbindung sind in Wasser ebenfalls äusserst leicht löslich. Phosphorwolframsäure erzeugt in der salzsauren Lösung einen weissen Niederschlag, der sich in der Hitze löst, beim Abkühlen aber wieder ausfällt. Ausbeute an Diamino-buttersäure-oxalat 0,86 gr.

0,01039 gr Subst. gaben 0,014100 gr CO₂ und 0,006035 gr H₂O

0,00475 gr Subst. gaben 0,745 cm³ N₂ (19°, 721 mm)

C₁₀H₂₂O₈N₄ Ber. C 36,80 H 6,79 N 17,17%

Gef. „ 37,02 „ 6,50 „ 17,04%

¹⁾ Der Schmelzpunkt des Racemates liegt bei 219°. *E. Fischer* B. 34, 2900 (1901).

Polarisation:

I. 0,1198 gr Subst. gelöst in Wasser. Gewicht der Lösung 10,3242 gr;
 $l = 1$ dm; $d = 1,0$; $\alpha_D^{20} = + 0,085^\circ$. Somit $[\alpha]_D^{20} = + 7,3^\circ$.

II. 0,1200 gr Subst. gelöst in Wasser. Gewicht der Lösung 10,4022 gr;
 $l = 1$ dm; $d = 1,0$; $\alpha_D^{18} = + 0,09^\circ$. Somit $[\alpha]_D^{18} = + 7,8^\circ$.

Aus diesen Daten ergibt sich als spez. Drehung des Diamino-buttersäure-chlorhydrates $[\alpha]_D = + 8,2^\circ$, was dadurch kontrolliert wurde, dass man in der Lösung des Oxalates mit der berechneten Menge Calciumchlorid die Oxalsäure fällte und die filtrierte Lösung, die das Chlorhydrat enthielt, polarisierte. Die Rotation der Lösung war dieselbe wie vordem.

d-Dibenzoyl- α,γ -diamino-buttersäure.

0,86 gr α,γ -Diamino-buttersäure-oxalat (1 Mol.) wurden in 20 cm³ Wasser gelöst. Zu der mit Eis gekühlten Lösung gab man in 10 Einzelportionen unter kräftigem Schütteln im Laufe einer Stunde 4 gr Benzoylchlorid (6 Mol., d. h. die dreifach theoretische Menge) und 2 gr Natriumhydroxyd (8 Mol.), gelöst in 20 cm³ Wasser, und zwar derart, dass die Lösung immer alkalisch reagierte. Zur Beendigung der Reaktion wurde noch $\frac{1}{2}$ Stunde stark geschüttelt und darauf die Lösung 4 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen. Nach dem Klären mit Tierkohle und Filtrieren säuerte man die Flüssigkeit mit Salzsäure an und nutschte den entstehenden Niederschlag nach 2-stündigem Stehen ab. Der auf Ton getrocknete Niederschlag wurde zur Entfernung der beigemengten Benzoesäure mit 150 cm³ Ligroin gut ausgekocht. In der Hitze bildet die zurückbleibende Dibenzoyl-diamino-buttersäure ein Öl, welches beim Abkühlen sofort erstarrt. Die Säure wurde in heissem abs. Alkohol aufgenommen, die Lösung etwas eingedunstet und in der Hitze mit Wasser versetzt, bis eben eine Trübung eintrat. In der Kälte schied sich die Dibenzoyl-diamino-buttersäure krystallinisch ab. Aus Alkohol krystallisiert die Säure in kleinen Nadelchen, die bei 149° schmelzen. (Smp. der inaktiven Verbindung 200—201°¹⁾.)

Die Säure ist in heissem abs. Alkohol leicht löslich, sehr schwer löslich in Wasser, unlöslich in Ligroin. Ausbeute 0,6 gr.

0,00912 gr Subst. gaben 0,02210 gr CO₂

0,00945 gr Subst. gaben 0,00479 gr H₂O

0,00894 gr Subst. gaben 0,735 cm³ N₂ (19°, 721 mm)

C₁₈H₁₈O₄N₂ Ber. C 66,23 H 5,56 N 8,60%

Gef. „ 66,08 „ 5,52 „ 8,93%

Polarisation in Natronlauge:

0,1504 gr Substanz gelöst in 4,7 cm³ 0,1-n. NaOH (1 Mol.) und 6 cm³ Wasser;
 Gewicht der Lösung 10,500 gr;

$l = 1$ cm; $d = 1,002$; $\alpha_D = - 0,26^\circ$; $[\alpha]_D^{18} = - 18,15^\circ$.

¹⁾ B. 34, 2905 (1901).

Polarisation in abs. Methylalkohol:

0,1510 gr Substanz gelöst in abs. Methylalkohol; Gewicht der Lösung 8,5928 gr;
 $l = 1$ dm; $d = 0,80$; $\alpha_D^{15} = -0,23^\circ$; $[\alpha]_D^{15} = -16,36^\circ$.

d-Dibenzoyl- α,γ -diamino-buttersäure-methylester.

0,2 gr Dibenzoyl-diamino-buttersäure wurden in 10 cm³ abs. Methylalkohol gelöst und mit einer ätherischen Lösung von Diazomethan bis zur bleibenden Gelbfärbung versetzt. Darauf wurde die alkoholische Lösung auf dem Wasserbade bis auf ein geringes Volumen eingedunstet. Der Ester krystallisierte in feinen, filzigen, zu Büscheln angeordneten Nadelchen. Ausbeute: ca. 0,18 gr.

0,00842 gr Subst. gaben 0,02074 gr CO₂
 0,00870 gr Subst. gaben 0,00452 gr H₂O
 0,00990 gr Subst. gaben 0,725 cm³ N₂ (19°, 721 mm)
 C₁₉H₂₀O₄N₂ Ber. C 67,04 H 5,92 N 8,24%
 Gef. „ 67,17 „ 5,82 „ 7,97%

Polarisation:

0,1200 gr Substanz gelöst in abs. Methylalkohol; Gewicht der Lösung 8,560 gr;
 $l = 1$ dm; $d = 0,80$; $\alpha_D^{17} = -0,255^\circ$; $[\alpha]_D^{17} = -22,74^\circ$.

Rotationsdispersion:

$\alpha_C = -0,22^\circ$ $[\alpha]_C = -19,66^\circ$
 $\alpha_E = -0,345^\circ$ $[\alpha]_E = -30,83^\circ$
 $\alpha_F = -0,385^\circ$ $[\alpha]_F = -34,41^\circ$

d-Dibenzoyl- α,γ -diamino-buttersäure-äthylester.

0,2 gr der Dibenzoyl-diamino-buttersäure, gelöst in 10 cm³ abs. Äthylalkohol, wurden mit einer ätherischen Lösung von Diazoäthan bis zur bleibenden Gelbfärbung versetzt und die alkoholische Lösung auf dem Wasserbade auf ein kleines Volumen eingedunstet. Der Ester krystallisierte in feinen, filzigen Nadeln aus. Der Schmelzpunkt änderte sich nach dem Umkrystallisieren aus abs. Äthylalkohol nicht. Smp. 133—134°.

Der Ester ist leicht löslich in abs. Äthylalkohol und Essigester, fast unlöslich in Äther und in Wasser.

C₂₀H₂₂O₄N₂ Ber. C 67,77 H 6,25 N 7,91%
 Gef. „ 68,05 „ 6,39 „ 7,83%

Polarisation:

0,1220 gr Substanz gelöst in abs. Äthylalkohol; Gewicht der Lösung 8,490 gr;
 $l = 1$ dm; $d = 0,80$; $\alpha_D^{18} = -0,135^\circ$; $[\alpha]_D^{18} = -11,74^\circ$.

Rotationsdispersion:

$\alpha_C = -0,120^\circ$ $[\alpha]_C = -10,44^\circ$
 $\alpha_E = -0,15^\circ$ $[\alpha]_E = -13,05^\circ$
 $\alpha_F = -0,160^\circ$ $[\alpha]_F = -13,92^\circ$

d-Dibenzoyl- α,β -diamino-propionsäure.

Die *d*-Diamino-propionsäure (erhalten aus dem natürlichen Asparagin durch Hofmann'schen Abbau¹⁾), wurde auf folgende Weise benzyliert:

1,8 gr Diamino-propionsäure-chlorhydrat gelöst in 20 cm³ H₂O
 10,8 gr Benzoylchlorid (dreifache theoretische Menge)
 4,5 gr Natriumhydroxyd, gelöst in 35 cm³ Wasser.
 (dreifache theoretische Menge + 10%)

Die Lösung des Chlorhydrates wurde mit der Hälfte der Natronlauge vermischt und die Flüssigkeit mit Eis gekühlt. In kleinen Portionen gab man unter kräftigem Schütteln und Kühlen Benzoylchlorid zu, wobei man mit dem Zufügen einer neuen Portion solange wartete, bis das Benzoylchlorid verschwunden war. Nach 20 Minuten wurde die zweite Hälfte der Natronlauge zugegeben, hierauf der Rest des Benzoylchlorides portionenweise. Die Gesamtdauer der Operation betrug 45 Minuten. Nach längerem Stehen wurde filtriert, mit Salzsäure angesäuert, der entstehende weisse Niederschlag abgenutscht, auf Ton getrocknet und zur Entfernung der Benzoesäure mit je 50 cm³ Ligroin gut ausgekocht. Der in Ligroin unlösliche Rückstand wurde in abs. Alkohol gelöst, die Lösung auf dem Wasserbade etwas eingedunstet und in der Hitze bis zur beginnenden Trübung mit Wasser versetzt. Beim Abkühlen schied sich die Dibenzoylverbindung ab. Nach dem Umkrystallisieren aus wenig abs. Alkohol zeigten die kurzen Nadelchen den Smp. 156—157°, der sich auch nach mehrfachem Umkrystallisieren aus Alkohol nicht änderte. *E. Fischer*²⁾, der die Verbindung durch Spaltung aus der inaktiven Form erhielt, gibt den Smp. zu 171—172° an. Ausbeute an Dibenzoyl-diamino-propionsäure 2,0 gr.

Polarisation:

0,1514 gr Substanz gelöst in 4,85 cm³ 0,1-n. NaOH und 5,5 cm³ H₂O;
 Gewicht der Lösung 10,374 gr;

$l = 1$ dm; $\alpha_D^{18} = -0,41$; $[\alpha]_D^{18} = -28,06^\circ$. *E. Fischer* gibt an $[\alpha]_D^{20} = -35,76^\circ$).

Polarisation in abs. Methylalkohol:

0,2000 gr Substanz gelöst in abs. Methylalkohol; Gewicht der Lösung 8,5892;

$l = 1$ dm; $d = 0,80$; $\alpha_D^{15} = -0,445^\circ$. $[\alpha]_D^{15} = -23,9^\circ$.

d-Dibenzoyl-diamino-propionsäure-methylester.

Der Ester der Dibenzoyl-diamino-propionsäure wurde auf die gleiche Weise wie der Dibenzoyl-diamino-buttersäure-ester dargestellt. Die Operation lieferte direkt den reinen Ester. Kleine filzige Nadeln, zu kugeligen Aggregaten vereinigt, vom Smp. 153—154°. Leicht löslich in Alkohol und Essigester, fast unlöslich in Wasser und Äther.

¹⁾ *P. Karrer* und *A. Schlosser*, *Helv.* **6**, 418 (1923).

²⁾ *B.* **40**, 1065 (1907).

0,00879 gr Subst. gaben	0,02129 gr CO ₂
0,00998 gr Subst. gaben	0,00477 gr H ₂ O
0,00839 gr Subst. gaben	0,655 cm ³ N ₂ (19°, 725 mm)
C ₁₈ H ₁₈ O ₄ N ₂	Ber. C 66,23 H 5,56 N 8,59%
	Gef. „ 66,05 „ 5,34 „ 8,52%

Polarisation:

0,1206 gr Substanz gelöst in abs. Methylalkohol; Gewicht der Lösung 8,5006 gr;

$$l = 1 \text{ dm}; \quad d = 0,80; \quad \alpha_D^{18} = -0,245^\circ; \quad [\alpha]_D^{18} = -21,53^\circ$$

Rotationsdispersion:

$$\begin{array}{ll} \alpha_C = -0,20^\circ & [\alpha]_C = -17,62^\circ \\ \alpha_E = -0,29^\circ & [\alpha]_E = -25,55^\circ \\ \alpha_F = -0,325^\circ & [\alpha]_F = -28,63^\circ \end{array}$$

d-Dibenzoyl-diamino-propionsäure-äthylester.

Der Ester wurde in derselben Weise wie der Dibenzoyl-diamino-buttersäure-äthylester hergestellt. Er krystallisiert in kleinen Nadeln, die häufig sternförmig angeordnet sind. Leicht löslich in abs. Äthylalkohol und Essigester, unlöslich in Äther. Smp. 151°.

C ₁₉ H ₂₀ O ₄ N ₂	Ber. C 67,04 H 5,92 N 8,24%
	Gef. „ 67,21 „ 6,12 „ 8,40%

Polarisation:

0,1200 gr Substanz gelöst in abs. Äthylalkohol; Gewicht der Lösung 8,5030 gr;

$$l = 1 \text{ dm}; \quad d = 0,80; \quad \alpha_D^{18} = -0,150^\circ; \quad [\alpha]_D^{18} = -13,3^\circ$$

Rotationsdispersion:

$$\begin{array}{ll} \alpha_C = -0,13^\circ & [\alpha]_C = -11,51^\circ \\ \alpha_E = -0,175^\circ & [\alpha]_E = -15,5^\circ \\ \alpha_F = -0,19^\circ & [\alpha]_F = -16,83^\circ \end{array}$$

d-Ornithursäure.

Polarisation:

0,1510 gr Substanz gelöst in 4,45 cm³ 0,1-n. NaOH und 6,0 cm³ Wasser;
Gewicht der Lösung 10,249 gr;

$$l = 1 \text{ dm}; \quad \alpha_D^{18} = +0,15^\circ; \quad [\alpha]_D^{18} = +10,1^\circ$$

Polarisation in abs. Methylalkohol:

0,2030 gr Substanz gelöst in abs. Methylalkohol. Gewicht der Lösung 8,630 gr;

$$l = 1 \text{ dm}; \quad d = 0,80; \quad \alpha_D^{15} = -0,03^\circ; \quad [\alpha]_D^{15} = +1,6^\circ.$$

d-Ornithursäure-methylester.

Der Ester wurde analog dem Dibenzoyl-diamino-buttersäure-methylester durch Einwirken von ätherischer Diazomethanlösung dargestellt. Die filzigen Nadelchen schmelzen bei 145—146°.

0,00846 gr Subst. gaben	0,02106 gr CO ₂
0,00824 gr Subst. gaben	0,00470 gr H ₂ O
0,00893 gr Subst. gaben	0,665 cm ³ N ₂ (19°, 721 mm)
C ₂₀ H ₂₂ O ₄ N ₂	Ber. C 67,77 H 6,25 N 7,91%
	Gef. „ 67,89 „ 6,38 „ 8,10%

Polarisation:

0,1224 gr Substanz gelöst in abs. Methylalkohol; Gewicht der Lösung 8,647 gr;
 $l = 1 \text{ dm}$; $d = 0,80$; $\alpha_D^{17} = -0,150^\circ$; $[\alpha]_D^{17} = -13,24^\circ$.

Rotationsdispersion:

$$\begin{array}{ll} \alpha_C = -0,13^\circ & [\alpha]_C = -11,48^\circ \\ \alpha_E = -0,175^\circ & [\alpha]_E = -15,45^\circ \\ \alpha_F = -0,185^\circ & [\alpha]_F = -16,34^\circ \end{array}$$

d-Ornithursäure-äthylester.

Der Ester wurde durch Einwirken von ätherischer Diazoäthanlösung auf die alkoholische Lösung von Ornithursäure erhalten. Die filzigen Nadeln, die zu kugeligen Aggregaten vereinigt sind, schmelzen bei 155° .

$C_{21}H_{24}O_4N_2$ Ber. C 68,44 H 6,57 N 7,61%
 Gef. „ 68,46 „ 6,74 „ 7,81%

Polarisation:

0,1200 gr Substanz gelöst in abs. Äthylalkohol; Gewicht der Lösung 8,740 gr;
 $l = 1 \text{ dm}$; $d = 0,80$; $\alpha_D^{19} = -0,095^\circ$; $[\alpha]_D^{19} = -8,64^\circ$.

Rotationsdispersion:

$$\begin{array}{ll} \alpha_C = -0,085 & [\alpha]_C = -7,74^\circ \\ \alpha_E = -0,11 & [\alpha]_E = -10,02^\circ \end{array}$$

d-Lysursäure.

Polarisation:

0,2124 gr Substanz gelöst in 6,2 cm³ 0,1-n. NaOH; Gewicht der Lösung 6,55 gr;
 $l = 0,5 \text{ dm}$; $\alpha_D^{20} = +0,05^\circ$; $[\alpha]_D^{20} = +3,07^\circ$.

In der Literatur konnte keine Angabe über die Drehung gefunden werden.

Polarisation in abs. Methylalkohol:

0,2054 gr Substanz gelöst in abs. Methylalkohol; Gewicht der Lösung 8,5496 gr;
 $l = 1 \text{ dm}$; $d = 0,80$; $\alpha_D^{15} = -0,165^\circ$; $[\alpha]_D^{15} = -8,59^\circ$.

Lysursäure-methylester.

Der Ester wurde analog den drei andern Methylestern dargestellt. Beim freiwilligen Verdunstenlassen der alkoholischen Lösung wurde er als Öl erhalten, das nach längerem Stehen krystallinisch erstarrte. Smp. nach Umkrystallisieren aus abs. Alkohol 114° .

0,00922 gr Subst. gaben 0,02304 gr CO₂
 0,008875 gr Subst. gaben 0,00527 gr H₂O
 0,00814 gr Subst. gaben 0,575 cm³ N₂ (19°, 721 mm)
 $C_{21}H_{24}O_4N_2$ Ber. C 68,44 H 6,57 N 7,61%
 Gef. „ 68,15 „ 6,64 „ 7,67%

Polarisation:

0,1200 gr Substanz gelöst in abs. Methylalkohol; Gewicht der Lösung 8,313 gr;
 $l = 1 \text{ dm}$; $d = 0,80$; $\alpha_D^{17} = -0,215^\circ$; $[\alpha]_D^{17} = -18,62^\circ$

Rotationsdispersion:

$$\begin{array}{ll} \alpha_{\text{C}} = -0,175^{\circ} & [\alpha]_{\text{C}} = -15,15^{\circ} \\ \alpha_{\text{E}} = -0,26^{\circ} & [\alpha]_{\text{E}} = -22,52^{\circ} \\ \alpha_{\text{F}} = -0,31^{\circ} & [\alpha]_{\text{F}} = -26,84^{\circ} \end{array}$$

Lysursäure-äthylester.

Der Ester wurde gleich dargestellt wie die drei andern Äthylester. Nach Verdunsten der alkoholischen Lösung blieb der Ester als Öl zurück, das nach mehrtägigem Stehen erstarrte. Der Ester wurde mit etwas Äther verrieben, mit Alkohol gewaschen und getrocknet. Smp. 101° . Der Ester ist sehr leicht löslich in abs. Alkohol und Essigester, unlöslich in Wasser und Äther.

$\text{C}_{22}\text{H}_{26}\text{O}_4\text{N}_2$	Ber. C 69,07	H 6,85	N 7,33%
	Gef. „ 69,40	„ 6,90	„ 7,49%

Polarisation:

0,0750 gr Substanz gelöst in abs. Äthylalkohol; Gewicht der Lösung 4,8730 gr;

$$l = 0,5 \text{ dm}; d = 0,80; \alpha_{\text{D}}^{19} = -0,10^{\circ}; [\alpha]_{\text{D}}^{19} = -16,24^{\circ}$$

Rotationsdispersion:

$$\begin{array}{ll} \alpha_{\text{C}} = -0,085^{\circ} & [\alpha]_{\text{C}} = -13,81^{\circ} \\ \alpha_{\text{E}} = -0,12^{\circ} & [\alpha]_{\text{E}} = -19,49^{\circ} \\ \alpha_{\text{F}} = -0,14^{\circ} & [\alpha]_{\text{F}} = -22,74^{\circ} \end{array}$$

d-Acetyl-glutaminsäure.

5 gr d-Glutaminsäure werden in einer Lösung von 5 gr Natriumhydroxyd in 50 gr Wasser aufgelöst und dazu 7 gr Essigsäure-anhydrid gefügt. Die Flüssigkeit erwärmt sich etwas. Nach 10 Minuten wird mit Schwefelsäure schwach kongosauer eingestellt und im Vakuum bei $40-45^{\circ}$ zur Trockene verdampft. Den Rückstand zogen wir mehrmals mit abs. heissem Alkohol aus, aus dem allmählich die Acetylglutaminsäure auskrystallisierte. Ausbeute 5 gr. Smp. nach vorgängigem Sintern gegen 195° .

0,00742 gr Subst. gaben 0,01201 CO_2 und 0,00378 gr H_2O

0,008 gr Subst. gaben 0,543 cm^3 N_2 (25° , 732 mm)

$\text{C}_7\text{H}_{11}\text{O}_5\text{N}$	Ber. C 44,4	H 5,8	N 7,4 %
	Gef. „ 44,15	„ 5,7	„ 7,47%

Darstellung von d, α -Benzoylamino- β -chlorpropionsäure-methylester.

2,4 gr d, α -Amino- β -chlorpropionsäure-methylester-chlorhydrat¹⁾ werden in eine Lösung von 5 gr Natriumbicarbonat in 20 cm^3 Wasser eingetragen; die Flüssigkeit wird durch Eis gut gekühlt und zu ihr innerhalb einer Stunde in kleinen Portionen Benzoylchlorid zugesetzt, im ganzen 3,15 gr.

Das Benzoylierungsprodukt scheidet sich krystallin ab. Während der ganzen Benzoylierungsoperation muss die Flüssigkeit alkalisch

¹⁾ E. Fischer und Raske, B. 40, 3719, 3723 (1907).

bleiben, was durch öftere Tüpfelprobe kontrolliert wurde; eventuell ist noch etwas Natriumbicarbonat hinzuzugeben. Den ausgefallenen α -Benzoylamino- β -chlorpropionsäure-methylester haben wir abgenutscht, auf Ton getrocknet und aus hochsiedendem Ligroin umkrystallisiert. Man erhält ihn so in filzigen, weissen Nadeln, die bei 114° schmelzen. Er ist in kochendem Ligroin leicht löslich, ebenso in Alkohol. Von Äther wird er schwerer aufgenommen. Ausbeute 50% der Theorie.

0,01085 gr Subst. gaben 0,02180 gr CO_2 und 0,005090 gr H_2O

$\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}_3\text{NCl}$ Ber. C 54,65 H 5,01%

Gef. „ 54,80 „ 5,24%

0,1 gr Substanz gelöst in 8,974 gr abs. Alkohol drehen im 1 dm-Rohr (Natriumlicht)

+ 0,145 $^{\circ}$ (d = 0,8). $[\alpha]_{\text{D}}^{18} = + 16,2^{\circ}$

Der Smp. des inaktiven α -Benzoylamino- β -chlorpropionsäure-methylesters liegt bei 117° . Im übrigen weichen dessen Eigenschaften von denen der aktiven Form kaum ab.

Darstellung von Glutaminsäure aus Serin.

0,194 gr Natrium werden in 30 cm³ absolutem Alkohol gelöst, dazu unter Kühlung 1,34 gr Malonsäure-äthylester gefügt, hernach 2,04 gr α -Benzoylamino- β -chlorpropionsäure-methylester. Man kochte die Mischung 2 Stunden auf dem Wasserbad, filtrierte von der Natriumchloridabscheidung heiss ab, dampfte im Vakuum ein, nahm das zurückbleibende Öl in 20 cm³ 25-proz. Salzsäure auf und kochte zur Verseifung 2 Stunden. Nach dem Erkalten der Flüssigkeit haben wir sie durch Eis gekühlt, die ausgefallene Benzoesäure abgenutscht, die letzten Reste derselben durch Ausäthern des Filtrates abgetrennt, und hierauf die salzsaure Lösung auf wenige cm³ eingengt. Diese wurde nun unter Kühlung mit Salzsäuregas gesättigt. Man liess jetzt $\frac{1}{4}$ Stunde stehen, filtrierte das ausgefallene Kochsalz ab, leitete in das Filtrat wieder etwas Chlorwasserstoffgas ein und impfte mit etwas Glutaminsäure. Bei mehrstündigem Stehen im Eisschrank krystallisierten 0,3 gr Glutaminsäure-chlorhydrat aus, die abgenutscht und mit salzsäuregas-haltigem Alkohol, nachher mit Äther ausgewaschen wurden.

Das Glutaminsäure-chlorhydrat war optisch inaktiv, gleichgültig ob man von inaktiver oder aktiver α -Benzoylamino- β -chlorpropionsäure ausging. Es schmilzt bei 195° und gab folgende Analysenwerte:

0,01060 gr Subst. gaben 0,0128 gr CO_2 und 0,00537 gr H_2O

$\text{C}_5\text{H}_9\text{O}_4\text{N} \cdot \text{HCl}$ Ber. C 32,70 H 5,49%

Gef. „ 32,92 „ 5,67%

Bei einem andern Versuch diente Benzol statt Alkohol als Lösungsmittel für den Umsatz. 0,1 gr Natrium und 0,85 gr Malonester werden mit 20 cm³ über Natrium destilliertem Benzol vermischt und zur Bildung des Natriummalonesters 24 Stunden unter häufigem Schütteln stehen gelassen¹⁾. Dann fügte man 1,02 gr α -Benzoylamino- β -chlor-

¹⁾ Vergl. S. Gabriel und J. Colman, B. 42, 1244 (1909).

propionsäure-methylester-chlorhydrat hinzu, erhitzte die Mischung 2 Stunden auf dem Wasserbad, destillierte darauf das Benzol im Vakuum ab und behandelte den Rückstand im übrigen in der oben beschriebenen Weise. Ausbeute an Glutaminsäure-chlorhydrat ca. 0,11 gr. Auch dieses Präparat war inaktiv, einerlei, auch wenn man von aktiver α -Benzoylamino- β -chlorpropionsäure ausging.

Hofmann'scher Abbau von Benzoyl-asparagin.

Zum Hofmann'schen Abbau des Benzoyl-asparagins¹⁾ wurden 6,23 gr dieser Verbindung in 145 cm³ Bariumhydroxydlösung (1 cm³ der Lösung enthält 0,015472 gr Bariumhydroxyd) gelöst, hierzu 4,22 gr Brom und 106 cm³ Wasser zugefügt und die Flüssigkeit 10 Minuten sich selbst überlassen. Darauf vereinigt man sie mit weiteren 582 cm³ obiger Barytlösung und erhitzt eine Stunde auf 90°. Nun fällt man die Hauptmenge des Bariumions durch Kohlendioxyd aus, den Rest ganz genau mit Schwefelsäure. Das Filtrat darf jetzt weder mit Bariumchlorid noch mit Schwefelsäure eine Trübung geben. Um das noch in Lösung befindliche Bromion zu entfernen, wurde mit einem Überschuss von Silbercarbonat (10 gr) mit der Turbine verrührt, filtriert, das in Lösung gegangene Silberion mit Schwefelwasserstoff ausgefällt und das von diesem Niederschlag befreite Filtrat im Vakuum bei 40° auf ca. 40 cm³ eingeengt. Es schieden sich Krystalle aus; dieselben wurden abgenutscht und erwiesen sich als äther-löslich. Sie wurden aus wenig heissem Wasser umkrystallisiert und hatten einen Smp. von 119°. Die Vermutung, dass Benzoessäure vorliegt (Smp. 121°) fand durch den Schmelzpunkt einer Mischprobe die Bestätigung, indem keine Depression auftrat.

Die wässrige Lösung haben wir mehrere Tage stehen gelassen, wobei eine zweite Krystallfraktion ausfiel, die aber nicht mehr vollständig ätherlöslich war. Sie wurde mehrere Male mit Äther extrahiert. Der ätherlösliche Krystallanteil erwies sich wieder als Benzoessäure. Im äther-unlöslichen Teil der Krystalle lag zur Hauptsache unreines Benzoyl-asparagin vor.

Die wässrige Lösung haben wir im Vakuum auf ca. 10 cm³ eingeengt, die ausgeschiedenen Krystalle abermals abgenutscht und durch Extraktion mit Äther in die zwei oben beschriebenen Komponenten zerlegt.

Der Rest der klaren wässrigen Lösung wurde in einen Vakuum-exsiccator über Schwefelsäure gestellt und mehrere Tage stehen gelassen. Nach starker Verdunstung des Wassers schieden sich polyedrische, grosse Krystalle aus. Dieselben wurden mit wenig Wasser gewaschen und nach dem Abgiessen der Waschflüssigkeit (aus der wiederum unumgesetztes Ausgangsmaterial ausfiel) einzeln herausgelesen und auf ein Filtrierpapier gegeben. Die trockenen Krystalle

¹⁾ B. 43, 661 (1910).

haben wir hierauf aus wenig heissem Wasser umkrystallisiert. Die Ausbeute betrug 0,7 gr, Smp. unter Zersetzung 185°.

In Analogie zum Ergebnis des *Hofmann'schen* Abbaus von Acetyl-asparagin lag die Vermutung nahe, dass das Abbauprodukt l-Glyoxalidon-2-carbonsäure-5 ist, was durch Analyse und Schmelzpunkt bestätigt wurde.

0,00687 gr Subst.	gaben	1,372 cm ³ N ₂	(20°, 727 mm)
0,00544 gr Subst.	gaben	1,052 cm ³ N ₂	(20°, 727 mm)
C ₄ H ₆ O ₃ N ₂	Ber. N	21,59%	
	Gef. „	22,21; 21,51%	

Veresterung von d-Diamino-propionsäure.

50 gr d-Diamino-propionsäure werden mit 250 cm³ absolutem Methylalkohol übergossen. In diese Mischung leitet man ohne Kühlung trockenes Salzsäuregas ein, wobei sich das Chlorhydrat der d-Diamino-propionsäure auflöst. Zum Schluss erwärmt man 1 Stunde unter weiterem Einleiten von Chlorwasserstoffgas auf dem Wasserbad. Hierauf wird die Lösung auf das halbe Volumen eingengt, wobei eine reichliche Krystallisation von d-Diamino-propionsäure-methylester-chlorhydrat stattfindet.

Nach dem Trocknen bei 100° im Vakuum ergab die Analyse:

0,00705 gr Subst.	gaben	0,939 cm ³ N ₂	(17°, 727 mm)
0,01923 gr Subst.	gaben	0,02854 gr AgCl	
C ₄ H ₁₀ O ₂ N ₂ · 2 HCl	Ber. N	14,7	Cl 37,1%
	Gef. „	15,0	„ 36,7%

Polarisation:

5,019 gr gelöst in 73,165 gr H₂O; l = 1 dm; $\alpha_D^{15} = + 1,27^\circ$; $[\alpha]_D^{15} = + 18,51^\circ$.

d-Diamino-propionsäure-methylester-chlorhydrat erweicht von 170° an und zersetzt sich bei ca. 183°.

Dipeptid aus d-Diamino-propionsäure-methylester.

Der freie Ester wurde bei Zimmertemperatur während 5 Tagen stehen gelassen, wobei sich eine gelblich gefärbte, zähflüssige Masse bildete, die mit absolutem Alkohol verrieben, zu einem weissen, amorphen Pulver wurde. Dieses haben wir abgenutscht und über Phosphor-pentoxyd getrocknet. Das Präparat ist zweifellos nicht ganz rein. Es zeigt in Wasser ca. $[\alpha]_D^{20} = + 20^\circ$.

Zu seiner Charakterisierung wurde das Pikrat hergestellt. Man löste das Dipeptid in wenig kaltem Wasser und gab soviel alkoholische Pikrinsäurelösung dazu, bis keine Fällung mehr entstand. Der gelbe Niederschlag ging in einigen Stunden in eine krystalline Masse über, die abgesaugt, mit Alkohol und Äther gewaschen und hernach aus 50-proz. Alkohol mehrmals umkrystallisiert wurde.

Dieses Pikrat des Dipeptids aus d-Diamino-propionsäure-ester besitzt ähnliche Eigenschaften wie sie für den inaktiven Körper be-

geschrieben sind¹⁾, Beim Erhitzen auf 170—180° wird es dunkler und schmilzt zwischen 200—210° unter Aufschäumen.

0,0086 gr Subst. gaben 0,680 cm³ N₂ (18°, 724 mm)

C₇H₁₆O₃N₄(C₆H₃O₇N₃)₂ Ber. N 21,15%
Gef. „ 21,10%

Acetyl-d-alanin.

Käufliches d-Alanin, das bis zur völligen Reinheit umkrystallisiert worden war, wurde auf seine Drehung untersucht:

0,598 gr Alanin gelöst in verd. HCl; Gesamtgew. der Lösung 13,3008 gr;

l = 1 dm; d = 1,042; $\alpha_D^{16} = + 0,66^\circ$; $[\alpha]_D^{16} = + 14,07^\circ$

Auf das salzsaure Salz umgerechnet, ergibt dies: $[\alpha]_D^{16} = 10,0^\circ$ ²⁾

20 gr Alanin wurden in 200 cm³ Wasser gelöst. Dazu wurden ca. 70 cm³ 33-proz. Natronlauge und nachher 53 gr Essigsäure-anhydrid zugefügt, wobei starke Wärmeentwicklung eintrat. Nach einer Stunde haben wir die Lösung mit Schwefelsäure angesäuert und nachher 4—5mal mit Essigester ausgezogen. Nach Abdampfen des Essigesters im Vakuum blieb eine dicke, gelbe Flüssigkeit zurück. Daraus schieden sich nach mehreren Tagen Krystalle aus.

Zur Reinigung wurde die Substanz in wenig Essigester gelöst und mit Benzol ausgefällt. Beim Eindampfen erhielt man eine zweite Portion. Das gleiche wurde noch einmal wiederholt.

Ausbeute an reinem Produkt 8,8 gr.

Weisse Krystalle, Smp. nach vorherigem Sintern bei 116°, löslich in Alkohol und Wasser, wenig löslich in Äther.

0,010512 gr Subst. gaben 0,017578 gr CO₂ und 0,006456 gr H₂O

0,009922 gr Subst. gaben 0,97 cm³ N₂ (18°, 723 mm)

C₅H₉O₃N Ber. C 45,77 H 6,92 N 10,69%
Gef. „ 45,61 „ 6,82 „ 10,70%

Polarisation:

0,6188 gr Substanz gelöst in Wasser; Gesamtgew. der Lösung 12,7124 gr;

l = 1 dm; d = 1; $\alpha_D^{16} = - 2,22^\circ$; $[\alpha]_D^{16} = - 45,59^\circ$

Acetyl-d-alanin-methylester.

5,6 gr Acetyl-alanin wurden in Alkohol gelöst. Dazu wurde ein Überschuss von ätherischer Diazomethanlösung gefügt und die Lösung über Nacht stehen gelassen. Nach Abdestillieren des Äthers im Vakuum blieb eine dicke, gelbe Flüssigkeit zurück.

Das Reaktionsprodukt wurde im Hochvakuum destilliert. Von den drei gesammelten Portionen diente die Hauptfraktion (gelbe Flüssigkeit) zur Analyse und zur Polarisation.

¹⁾ B 38, 4177 (1905).

²⁾ E. Fischer, B. 40, 3721 (1907).

0,012544 gr Subst. gaben 0,022911 gr CO₂ und 0,008356 gr H₂O

0,016667 gr Subst. gaben 1,55 cm³ N₂ (19°, 721 mm)

C ₆ H ₁₁ O ₃ N	Ber. C 49,63	H 7,64	N 9,64%
	Gef. „ 49,82	„ 7,40	„ 9,83%

Polarisation:

0,6508 gr Substanz gelöst in Wasser; Gesamtgewicht der Lösung 12,8716 gr;

l = 1 dm; d = 1; $\alpha_D^{16} = -3,25^\circ$; $[\alpha]_D^{16} = -64,28^\circ$

0,4936 gr Substanz gelöst in Wasser; Gesamtgewicht der Lösung 12,5770 gr;

l = 1 dm; d = 1; $\alpha_D^{16} = -2,525^\circ$; $[\alpha]_D^{16} = -64,30^\circ$

Acetyl-leucin.

Das zu untersuchende Leucin wurde durch Umkrystallisieren mit Tierkohle gereinigt.

60 gr Leucin wurden in 600 cm³ Wasser suspendiert und durch Zugabe von 220 cm³ 33-proz. Natronlauge in Lösung gebracht. Hierauf wurden 120 gr Essigsäure-anhydrid auf einmal zugegeben. Unter starker Wärmeentwicklung ging die Reaktion vor sich. Nach einer Stunde wurde die Lösung mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert, wobei das Acetyl-leucin in Form weisser Krystalle ausfiel. Der Niederschlag wurde abgesaugt und mit wenig kaltem Wasser gewaschen. Die Mutterlauge haben wir 3—4mal mit Essigester ausgezogen und daraus durch Abdampfen des Essigesters und der Essigsäure eine zweite Portion gewonnen. Beide Portionen zusammen wurden aus heissem Wasser umkrystallisiert. Man erhielt 45 gr schöne, weisse Krystalle, welche bei 155° sinterten, aber erst gegen 167° zusammenschmolzen. Das wieder erstarrte Produkt schmolz dann bei 155°. Die Substanz ist löslich in Alkohol, fast unlöslich in Äther.

0,010045 gr Subst. gaben 0,020455 gr CO₂ und 0,007745 gr H₂O

0,008889 gr Subst. gaben 0,66 cm³ N₂ (17°, 726 mm)

C ₈ H ₁₃ O ₃ N	Ber. C 55,50	H 8,67	N 8,09%
	Gef. „ 55,56	„ 8,57	„ 8,18%

Polarisation:

0,5084 gr Substanz gelöst in Alkohol; Gesamtgew. der Lösung 10,988 gr;

l = 1 dm; d = 0,8226; $\alpha_D^{16} = -0,460^\circ$; $[\alpha]_D^{16} = -12,09^\circ$

Acetyl-leucin-methylester.

2,5 gr Acetyl-leucin wurden in Alkohol gelöst und mit einem Überschuss von ätherischer Diazomethanlösung methyliert. Nach 12stündigem Stehen wurde die Lösung im Vakuum eingedampft. Man erhielt dadurch eine dicke, gelbe, klebrige Flüssigkeit, welche bei längerem Stehen in Eis krystallisierte. Die so erhaltenen weissen Krystalle wurden dann aus Benzol mit Ligroinzusatz umkrystallisiert, abgesaugt und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute 1,3 gr. Smp. nach vorgängigem Sintern bei 74—75°. Schwer löslich in Wasser und Alkohol.

0,012223 gr Subst. gaben 0,026056 gr CO₂ und 0,010022 gr H₂O

0,006222 gr Subst. gaben 0,44 cm³ N₂ (16,5°, 719 mm)

C₉H₁₇O₃N Ber. C 57,71 H 9,16 N 7,49%
 Gef. „ 58,18 „ 9,11 „ 7,74%

Polarisation:

0,3168 gr Substanz gelöst in Wasser; Gesamtgewicht der Lösung 11,8144 gr;

l = 1 dm; d = 1; α_D¹⁶ = -0,462°; [α]_D¹⁶ = -17,22°

Zürich, Chemisches Laboratorium der Universität.

Zur Kenntnis einiger natürlicher Aminosäuren

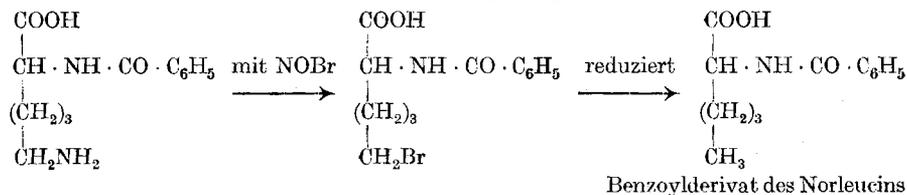
von P. Karrer und Maximilian Ehrenstein.

(3. II. 26.)

Der Zweck der vorliegenden Arbeit war, natürliche Aminosäuren bekannter Konfiguration mit solchen unbekannter Konfiguration sterisch zu verbinden.

Wir gedachten zunächst, ausgehend vom natürlichen Lysin, zu einem optisch aktiven Norleucin zu gelangen. Folgender Weg schien uns dafür geeignet: das Dibenzoylderivat des Lysins, die Lysursäure lässt sich nach *E. Fischer*¹⁾ in der Weise mit Salzsäure verseifen, dass eine Benzoylgruppe abgespalten wird. *J. v. Braun*²⁾ glaubt, dass das *Fischer*'sche Monobenzoylderivat an der α-ständigen Aminogruppe benzoiliert ist. Er hat nämlich ausgehend vom Piperidin auf vollkommen eindeutigem Wege die Verbindung erhalten, welche den Benzoylrest an der endständigen Aminogruppe trägt. Dieses Produkt soll von dem *Fischer*'schen verschieden sein, denn es wird durch Phosphorwolframsäure gefällt, während *E. Fischer* für das von ihm dargestellte Monobenzoyl-lysin Nichtfällbarkeit durch Phosphorwolframsäure beschreibt. Die Versuche *E. Fischer*'s und auch *J. v. Braun*'s waren mit inaktivem Material ausgeführt.

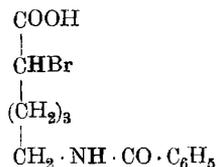
Wenn das *Fischer*'sche Produkt tatsächlich α-Benzoyl-lysin wäre, müsste man bei Anwendung von optisch aktivem Material folgendermassen zu einem aktiven Norleucin gelangen können:



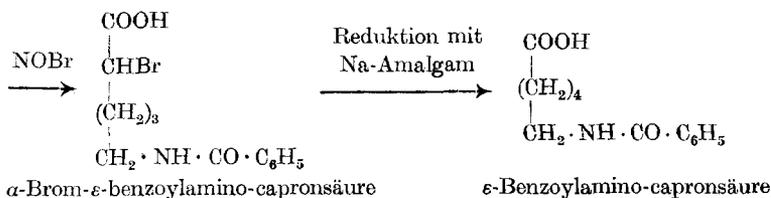
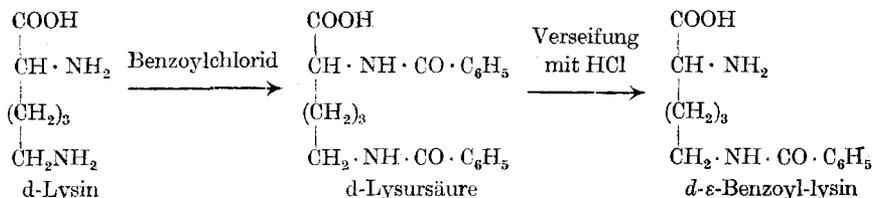
¹⁾ B. 35, 3776 (1902).

²⁾ B. 42, 844 (1909).

Die Reaktion erfolgte nicht in dieser Weise. Wir erhielten beim Umsatz mit Nitrosylbromid ein aktives Bromid vom Smp. 128½ bis 129°, das die bemerkenswerte Eigenschaft hat, dass es nach dem Schmelzen wieder fest wird, um bei 164—165° noch einmal zu schmelzen. Das hochschmelzende Bromid ist inaktiv, der Smp. identisch mit dem von *J. v. Braun*¹⁾ auf anderem Wege erhaltenen Bromid, das die Konstitution



besitzt. Bei der Reduktion unseres aktiven Bromids mit Natriumamalgam haben wir ein halogenfreies Produkt erhalten, welches augenscheinlich inaktiv war und den Smp. 76—79° (in rohem Zustand) zeigte. In der Literatur sind sowohl die α -Benzoylamino-capronsäure als auch die ϵ -Benzoylamino-capronsäure beschrieben. Für die erstere ist der Smp. 134° (die aktiven Formen schmelzen bei 53°) angegeben, für die letztere der Schmelzpunkt 79—80°²⁾. Es unterliegt also keinem Zweifel, dass wir durch die Reduktion unseres aktiven Bromides die inaktive ϵ -Benzoylamino-capronsäure erhalten haben. Wir deuten unsere Versuchsreihe daher folgendermassen:



Damit steht fest, dass das saure Verseifungsprodukt der Lysursäure ϵ -Monobenzoyl-lysin ist. Im Gegensatz zu den Angaben *Fischer's* wird es durch Phosphorwolframsäure gefällt. Ein weiterer Beweis für die Konstitution soll später bei der Beschreibung des Hydantoins dieser Verbindung Erwähnung finden.

Die Entstehung des ϵ -Monobenzoyl-lysin bei der sauren Verseifung der Lysursäure hat übrigens eine Analogie in der sauren Ver-

¹⁾ B. 42, 842 (1909).

²⁾ B. 42, 841, 1249 (1909).

petriger Säure entstand daraus, wenn auch ölig, der aktive linksdrehende Alkohol, den wir nicht rein isolierten. Als dieser mit konz. Jodwasserstoffsäure während drei Stunden im Rohr auf 120—140° erhitzt wurde, ging er — allerdings in geringer Ausbeute — in Prolin über, das teils racemisch, teils linksdrehend, letzteres aber nicht rein erhalten wurde. Die Trennung von optisch aktivem und racemischem Prolin kann bekanntlich mittels der Kupfersalze erfolgen, da das Salz der optisch aktiven Verbindung in absolutem Alkohol löslich ist, das racemische fast gar nicht.

Das d,l-Prolinkupfer haben wir gut krystallisiert, in den charakteristischen, zu Büscheln vereinigten Säulen und Blättchen, und analysenrein erhalten. Vom Kupfersalz des aktiven Prolins entstand zu wenig (ca. 0,1 gr), um die sehr hygroskopische Verbindung krystallisieren zu können; die Analysen stimmen daher nicht genau. Aber die Alkohollöslichkeit des Kupfersalzes, die Fällbarkeit der freien Aminosäure durch Phosphorwolframsäure, ihre Löslichkeit in absolutem Alkohol und die stark positive Fichtenspanreaktion sprechen dafür, dass das Präparat zur Hauptsache aktives Prolin ist. Die wässrige Lösung der Aminosäure drehte stark links.

Experimenteller Teil.

Optisch aktive Lysursäure.

Die Konstanten der optisch aktiven Lysursäure scheinen in der Literatur noch nicht beschrieben zu sein. Die Benzoylierung von d-Lysin-bichlorhydrat erfolgte in Anlehnung an die Vorschrift über die Benzoylierung von inaktivem Lysin¹⁾. Die rohe Fällung von Benzoessäure und Lysursäure wurde nach dem Trocknen im Vakuum-exsiccator mit Äther ausgezogen. Die schon fast reine, schneeweisse Lysursäure bleibt ungelöst, die Ausbeute ist nahezu quantitativ. Zur weiteren Reinigung wurde die Säure aus wässrigem Alkohol umkrystallisiert, aus dem sie im Verlauf einiger Tage in schönen schneeweissen Krystallen herauskam. Smp. 149—150°.

Polarisation in Alkali.

0,2124 gr Lysursäure in 6,2 cm³ 0,1-n. NaOH (ber. für 1 Mol. 6,0 cm³) gelöst; Gewicht der Lösung = 6,5550 gr; Dichte = 1,01; l = 0,5 dm;

$$\alpha_D^{20} = + 0,050^\circ; \quad [\alpha]_D^{20} = + 3,06^\circ$$

Polarisation in Methylalkohol.

0,2054 gr Lysursäure; 8,5496 gr Lösung; Dichte 0,8; l = 1 dm;

$$\alpha_D^{15} = - 0,165^\circ; \quad [\alpha]_D^{15} = - 8,59^\circ$$

Optisch aktives ε-Benzoyl-lysin.

Die Verseifung der optisch aktiven Lysursäure erfolgte in Anlehnung an die entsprechende des inaktiven Materials¹⁾. Nach 1½stün-

¹⁾ E. Fischer, B. 35, 3776 (1902).

digem Kochen mit Salzsäure ($d = 1,1$) haben wir die Lösung im Vakuum eingedampft, den Rückstand mit Wasser aufgenommen, die abgeschiedene Benzoesäure abfiltriert und den Rest derselben aus der Lösung ausgeäthert. Beim Neutralisieren der wässerigen Lösung mit Ammoniak entstand sofort ein weisser, krystalliner Niederschlag, welcher nach dem Abfiltrieren aus Wasser umkrystallisiert wurde. Ausbeute ca. 40%. Schöne schneeweisse Krystalle. Smp. 235° (bisweilen etwas höher wie beim racemischen Produkt). Aus den Laugen des Verseifungsproduktes konnte durch erneute Benzoylierung wieder Lysursäure erhalten werden. Das Verseifungsprodukt gab mit Phosphorwolframsäure eine Fällung.

Polarisation in Salzsäure.

0,2166 gr Substanz in n. HCl; Gewicht der Lösung 11,4078 gr; Dichte 1,02;

$$l = 1 \text{ dm}; \quad \alpha_D^{19} = +0,39^{\circ}; \quad [\alpha]_D^{19} = \frac{+0,39 \cdot 11,4078}{1 \times 1,02 \cdot 0,2166} = +20,12^{\circ}$$

7,71 mgr Subst. gaben 17,71 mgr CO_2

7,24 mgr Subst. gaben 4,85 mgr H_2O

6,14 mgr Subst. gaben $0,629 \text{ cm}^3 \text{ N}_2$ (20° , 725 mm)

$\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{O}_3\text{N}_2$	Ber. C	62,36	H	7,25	N	11,20%
	Gef. „	62,67	„	7,50	„	11,39%

Aktive α -Brom- ϵ -benzoyl-amino-capronsäure.

1,5 gr von vorbeschriebenem Monobenzoyl-lysin wurden in 40 cm^3 20-proz. Bromwasserstoffsäure gelöst, dazu fügte man 1,5 gr Brom, die sich vollständig auflösten. Unter Eiskühlung wurde durch diese Flüssigkeit 70 Minuten lang Stickoxydgas geleitet, dann 0,5 gr Brom nachgefügt und das Einleiten von Stickoxyd noch eine Stunde fortgesetzt. Während der Reaktion schied sich ein Öl ab. Mittels Durchleiten von Schwefeldioxyd wurden nunmehr die Lösung und das Öl entfärbt. Dabei nahm das Öl krystalline Beschaffenheit an. Die Ausbeute ist schwankend und meist höher als 50%. Augenscheinlich hat auf sie die Einwirkungsdauer des Stickoxyds Einfluss. Wir krystallisierten die α -Brom- ϵ -benzoyl-amino-capronsäure aus verdünntem Alkohol um und erhielten sie so in weissen Nadeln.

Polarisation in abs. Alkohol.

0,0552 gr Substanz; Gewicht der Lösung 4,7326 gr; Dichte 0,8; $l = 0,5 \text{ dm}$;

$$\alpha_D^{18} = -0,136^{\circ}; \quad [\alpha]_D^{18,5} = \frac{-0,136 \times 4,7326}{0,5 \cdot 0,8 \cdot 0,0552} = -29,15^{\circ}$$

7,91 mgr Subst. gaben 14,44 mgr CO_2 und 3,63 mgr H_2O

22,74 mgr Subst. gaben 13,69 mgr AgBr

50,87 mgr Subst. gaben 30,70 mgr AgBr

$\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{O}_3\text{NBr}$	Ber. C	49,67	H	5,14	Br	25,45%
--	--------	-------	---	------	----	--------

Gef. „	49,80	„	5,14	„	25,62;	25,68%
--------	-------	---	------	---	--------	--------

d,l- α -Brom- ϵ -benzoyl-amino-capronsäure.

Wenn man die linksdrehende α -Brom- ϵ -benzoyl-amino-capronsäure zum Schmelzen erhitzt, so wird sie wenige Grade über dem

Smp. wieder fest, um bei 164—165° noch einmal zu schmelzen. Die bei 164—165° schmelzende Verbindung ist die racemische Säure, sie ist in alkoholischer Lösung völlig inaktiv. — Wir haben die racemische Verbindung übrigens einmal ohne unsere Absicht erhalten, als wir das aktive α -Monobenzoyl-lysin in der vorbeschriebenen Art mit Nitrosylbromid behandelten. Höchstwahrscheinlich ist die Racemisation hier beim Trocknen des ziemlich unrein aussehenden Rohproduktes auf dem Wasserbade erfolgt. Es wurde aus Alkohol umkrystallisiert. Smp. 164—165°.

11,060 mgr Subst. gaben 20,260 mgr CO₂ und 4,810 mgr H₂O

32,77 mgr Subst. gaben 19,50 mgr AgBr

C ₁₃ H ₁₆ O ₃ NBr	Ber. C 49,67	H 5,14	Br 25,45%
	Gef. „ 49,96	„ 4,87	„ 25,32%

ϵ -Benzoyl-amino-capronsäure.

Ca. 0,5 gr der aktiven α -Brom- ϵ -benzoyl-amino-capronsäure wurden in 35 cm³ Alkohol und 75 cm³ Wasser gelöst und während des Versuches noch 10 cm³ Alkohol nachgefügt. Hierauf haben wir unter Eiskühlung und kräftigem Rühren mit der Turbine im Verlauf von ca. 4 Stunden 5 cm³ 12-proz. Schwefelsäure und 25 gr 2,5-pröz. Natriumamalgam in 10 Portionen zugegeben. Nach dem Stehen über Nacht wurde die Säure mit Natronlauge abgestumpft, die Lösung blieb jedoch noch eben kongosauer. Beim Eindampfen im Vakuum auf ein geringes Volumen schied sich wenig Öl ab, das wir mit Äther aufnahmen; aus der übrigen Lösung konnte nichts Organisches isoliert werden. Der Äther wurde nach dem Trocknen mit Natriumsulfat verdampft, der ölige Rückstand in Essigester gelöst. Bei langsamem Verdunsten an der Luft kam zunächst wieder ein Öl heraus, das jedoch im Verlauf mehrerer Wochen strahlig durchkrystallisierte. Nach Abpressen auf Ton, mehrfachem Waschen mit wenig Äther wurde der Smp. 76—79° beobachtet. Die *Beilstein*-probe war noch ganz schwach positiv. Eine weitere Untersuchung war wegen der geringen erhaltenen Menge nicht möglich.

Alkalische Verseifung von d-Lysursäure.

Die Verseifung erfolgte ähnlich wie sie später bei der optisch aktiven Ornithursäure beschrieben wird, und zwar mittels etwa 0,25-n. Bariumhydroxydlösung bei Wasserbadtemperatur. Die nicht verseifte Säure wurde jeweils nach einem Tage durch Ansäuern mit Salzsäure gefällt und dann erneut mit frischer Barytlauge zur Verseifung angesetzt. Nach dreitägiger Versuchsdauer wurden die sauren Filtrate mit Baryt neutralisiert, sodann mit soviel Salzsäure versetzt, wie sich für das salzsaure Salz eines entstandenen Monobenzoyl-lysin berechnet. Nach Eindampfen im Vakuum wurde der Rückstand mit abs. Alkohol ausgezogen, wiederum im Vakuum eingedampft, der ölige Rückstand in Wasser aufgenommen und diese Lösung mit

Ammoniak neutralisiert. Die weisse Fällung, ca. 30% Ausbeute, erwies sich mit dem oben beschriebenen sauren Verseifungsprodukt der Lysursäure identisch. Die Identität wurde noch erhärtet durch die Überführung in die charakteristische α -Brom- ϵ -benzoyl-amino-capronsäure.

Phenylisocyanat des d- ϵ -Monobenzoyl-lysins.

1 Mol. d- ϵ -Monobenzoyl-lysin wurde in etwas mehr als 1 Mol. n.Natriumhydroxyd gelöst und dazu tropfenweise und unter Umschütteln und Kühlen mit Eis die berechnete Menge Phenylisocyanat gegeben. Nach einigem Stehen haben wir die Reaktionsmasse mit Salzsäure angesäuert. Dabei schied sich eine zähe, weisse Masse ab, die bald fest wurde. Die Ausbeute war quantitativ. Es konnte nichts Krystallines erhalten werden, aus Alkohol und Essigester kam die Substanz gallertig heraus. Nach Umlösen aus Essigester, Absaugen und Trocknen im Vakuumexsiccator über Schwefelsäure schmolz sie unter Zersetzung bei 128—130°.

7,460 mgr Subst. gaben 17,99 mgr CO₂
 10,70 mgr Subst. gaben 25,87 mgr CO₂ und 6,12 mgr H₂O
 7,88 mgr Subst. gaben 0,775 cm³ N₂ (17°, 730 mm)
 C₂₀H₂₃O₄N₃ · Ber. C 65,01 H 6,28 N 11,38%
 Gef. „, 65,79; 65,96 „, 6,12 „, 11,12%

Wegen der offensichtlich nicht vollkommenen Reinheit der Substanz wurde von einer Bestimmung der optischen Konstanten Abstand genommen.

Hydantoin des d- ϵ -Monobenzoyl-lysins.

Die Darstellung erfolgte aus dem zuvor beschriebenen Phenylisocyanat durch zweistündiges Kochen mit 12-proz. Salzsäure. 1 gr d, ϵ -Monobenzoyl-lysin-isocyanat wurde mit 50 cm³ 12-proz. Salzsäure gekocht. Beim Abkühlen trat eine ölige Trübung auf, die beim Ausäthern zunächst vom Äther aufgenommen wurde, alsbald jedoch schieden sich aus dem Äther prächtige weisse Nadelchen vom Smp. 145° ab. Die saure Lösung schied beim Einengen Krystalle aus, welche aus wässerigem Alkohol umkrystallisiert (feine Nadelchen) ebenfalls bei 145° schmolzen.

Analysen des Produktes aus Alkohol:

8,520 mgr Subst. gaben 21,27 mgr CO₂
 7,620 mgr Subst. gaben 4,245 mgr H₂O
 7,70 mgr Subst. gaben 0,835 cm³ N₂ (17°, 731 mm)
 C₂₀H₂₁O₃N₃ · Ber. C 68,34 H 6,03 N 11,97%
 Gef. „, 68,14 „, 6,23 „, 12,28%

Polarisation in abs. Alkohol.

0,0904 gr Substanz; Gewicht der Lösung 10,2006 gr; Dichte 0,8; l = 1 dm;

$$\alpha_D^{16} = -0,325^{\circ}; \quad [\alpha]_D^{16} = \frac{-0,325 \cdot 10,2006}{1 \cdot 0,8 \cdot 0,0904} = -45,84^{\circ}$$

Hydantoin des d,l-ε-Monobenzoyl-lysins.

Das oben geschilderte aktive Hydantoin wurde, um eventuell die Abspaltung des Benzoylrestes zu erzwingen, wiederholt mit Salzsäure (teils bis zu 20-proz. HCl) gekocht. Auch auf diese Weise konnten keine Umsetzungsprodukte in wesentlichen Quantitäten isoliert werden. Die Hauptmenge des Hydantoins wurde jeweils zurückgewonnen. Jedoch konnten wir feststellen, dass nach dieser mehrfachen Säurebehandlung das Hydantoin inaktiv geworden war. Es zeigte nach dem Umkrystallisieren aus wässrigem Alkohol den Smp.: 156½—157°. Der Habitus der Krystalle war der gleiche wie beim aktiven Material.

d-α-Monobenzoyl-ornithin.

Die Darstellung erfolgte ausgehend vom Arginin. Das Arginin wurde nach *Schulze* und *Winterstein*¹⁾ in Ornithin übergeführt und dieses zu Ornithursäure benzoiliert. Unsere aus Alkohol umkrystallisierte Ornithursäure schmolz bei 185—186°. $[\alpha]_D^{20} = -1,6^\circ$ (in Methylalkohol). Die Ornithursäure wurde in Anlehnung an die Vorschrift von *Sörensen*²⁾ mit Baryt verseift, und die Aufarbeitung erfolgte fast genau so, wie sie *Sörensen* bei seinem inaktiven Material angegeben hat. Smp. des d-α-Monobenzoyl-ornithins nach dem Umkrystallisieren aus Wasser = 224—226°.

8,72 mgr Subst. gaben 19,570 mgr CO₂ und 5,315 mgr H₂O
 7,965 mgr Subst. gaben 0,843 cm³ N₂ (21°, 732 mm)
 C₁₂H₁₆O₃N₂ Ber. C 60,98 H 6,83 N 11,86%
 Gef. „ 61,23 „ 6,82 „ 11,88%

Polarisation in Wasser:

0,3085 gr Substanz; Gewicht der Lösung 11,3700 gr; Dichte = 1,01; l = 1 dm;

$$\alpha_D^{20} = +0,22^\circ; \quad [\alpha]_D^{20} = \frac{+0,22 \cdot 11,3700}{1 \cdot 1,01 \cdot 0,3085} = +8,03^\circ$$

Überführung von d,α-N-Benzoyl-ornithin in Prolin.

Der Ersatz der freien Aminogruppe im d,α-N-Benzoyl-ornithin durch Hydroxyl geschah im wesentlichen nach den Angaben *Sörensens*³⁾, der die Reaktion an inaktivem Material ausgeführt hatte. Die α-N-Benzoyl-amino-δ-oxy-valeriansäure erhielten wir als zähen, linksdrehenden Sirup, der beim Trocknen glasartig erstarrte. Die Krystallisation gelang uns nicht. Dieses Rohprodukt diente zur Verwandlung in Prolin.

2 gr der Substanz wurden im Bombenrohr mit 10 cm³ Jodwasserstoffsäure (d = 1,96) 3 Stunden auf 120—140° erhitzt. Die Röhre zeigte beim Öffnen nach dem Erkalten keinen Druck. Der teilweise von krystallisierter Benzoesäure durchsetzte Röhreninhalt wurde im Vakuum möglichst vollständig eingedunstet, sodann mit Wasser aufgenommen und zur Entfernung der Benzoesäure und des überschüssigen

¹⁾ Z. physiol. Ch. **26**, 3 (1898/99).

²⁾ Z. physiol. Ch. **76**, 52 (1911/12).

³⁾ l. c.

Jodes mehrfach mit Äther ausgeschüttelt. Um die Jodwasserstoffsäure grossenteils zu entfernen, dunsteten wir die wässrige Lösung im Vakuum ein, nahmen dann den Rückstand in Wasser auf und entfernten durch Schütteln mit frisch gefällttem Silberoxyd die restliche Jodwasserstoffsäure. Nach dem Filtrieren leitet man zur Entfernung des noch in Lösung befindlichen Silberions Schwefelwasserstoff ein und filtriert. Die jetzt schwach curcuma-alkalische Lösung wurde mit Schwefelsäure genau neutralisiert und auf ein geringes Volumen gebracht. Diese Lösung, im ganzen etwa 14—15 cm³, drehte im dm-Rohr -0,2°. Nach 10 Minuten Kochen mit Kupfercarbonat erhielten wir nach dem Filtrieren eine intensiv dunkelblaue Lösung. Sie wurde im Vakuum eingedunstet und der Rückstand solange mit abs. Alkohol ausgekocht, bis sich der Alkohol nicht mehr merklich färbte. Es ging nur ein geringer Teil in Lösung. Der alkoholunlösliche Rückstand wurde in Wasser gelöst, das Kupferion mit Schwefelwasserstoff gefällt und die Lösung nach dem Filtrieren im Vakuum konzentriert. Die so erhaltene Lösung war optisch inaktiv.

Die vereinigten alkoholischen Lösungen wurden im Krystallisierschälchen auf dem Wasserbade eingedunstet. Dabei krystallisierte d,l-Prolinkupfer in blauen Blättchen, zu Büscheln vereinigten Säulen aus.

8,435 mgr Subst. gaben 12,63 mgr CO₂ und 4,42 mgr H₂O

10,36 mgr Subst. gaben 0,853 cm³ N₂ (19°, 724 mm)

C₁₀H₁₆O₄N₂Cu Ber. C 41,13 H 5,53 N 9,60%

Gef. „ 40,85 „ 5,86 „ 9,17%

Beim völligen Eindampfen der alkoholischen Lösung hinterblieben 0,1 gr eines blauen, sehr hygroskopischen Salzes, das sich als leicht löslich in Alkohol erwies. Wegen der geringen Menge erschien eine weitere Reinigung ausgeschlossen. Die Analyse stimmte infolgedessen für Prolinkupfer nicht genau (3% zu hoher Kohlenstoffgehalt, 0,8% zu wenig Stickstoff).

Nach dem Auflösen des Salzes in Wasser und Ausfällen des Kupferions mittels Schwefelwasserstoff erhielten wir eine linksdrehende Lösung, die, mit etwas Schwefelsäure und Phosphorwolframsäure versetzt, den für Prolin charakteristischen Niederschlag gab. Die durch Eindampfen der wässrigen Lösung gewonnene Aminosäure war in Alkohol löslich und wurde durch Äther gefällt. Sie zeigte Fichtenspanreaktion und lieferte mit Pikrinsäure eine Fällung. In getrocknetem Zustand war sie äusserst hygroskopisch.

Dem einen von uns (*Maximilian Ehrenstein*) wurde die Ausführung der Arbeit durch Gewährung einer Fellowship des *International Education Board* in New York ermöglicht, wofür er seinen besten Dank ausspricht.

Zürich, Chemisches Laboratorium der Universität.

Über den enzymatischen Abbau des Xylans

von Maximilian Ehrenstein.

(3. II. 26.)

Bei der Suche nach verschiedenen Enzymen im Hepatopancreassaft der Weinbergschnecke hat *Seillère*¹⁾ auch eines nachgewiesen, das Xylan angreift. Die Frage der fermentativen Xylanverzuckerung wurde aber nicht weiter verfolgt. Sie interessierte im Hinblick auf die im hiesigen Institut seit einiger Zeit im Gang befindlichen Versuche über fermentative Hydrolyse von Cellulose. So habe ich jetzt auf Anregung des Herrn Professor *Karrer* das Verhalten des Xylans gegen Schneckenferment und Malzextrakt geprüft. Die Ergebnisse meiner Versuche reichen allerdings nicht über eine erste Orientierung hinaus.

Darstellung des Xylans.

Sie erfolgte nach dem von *Salkowski*²⁾ und *E. Heuser*³⁾ angegebenen Verfahren, das ich leicht modifizierte. Als Ausgangsmaterial diente Weizenstroh. Es wurde während eines halben Tages mit Wasser ausgekocht, das braune Extrakt abgossen, das Stroh über Nacht in Alkohol gelegt, hernach abgepresst und getrocknet. Aus ihm isolierte ich nach der *Salkowski-Heuser'schen* Angabe²⁾³⁾ das Kupferxylan und aus diesem das Xylan selbst. Eine weitere Reinigung liess sich durch Dialyse erzielen. Zu diesem Zweck löste ich 10 gr Xylan in 200 cm³ 10-proz. Natronlauge, dekantierte nach längerem Stehen von einem Niederschlag und dialysierte die alkalische Lösung in Kollodiummembranen gegen fließendes Wasser; nach ca. 24 Stunden war sie vollkommen neutral. Nun unterwarf ich die schwach gelbliche, kolloide Xylanlösung noch während 24 Stunden der Elektrodialyse, versetzte sie hierauf mit Toluol und bewahrte sie in diesem Zustand für die Enzymversuche auf. Sie entmischte sich auch nach längerem Stehen nicht. Ihr Xylangehalt reichte bis zu 3%.

Ermittlung der günstigsten p_H -Konzentration.

Die benutzte Xylanlösung enthielt 1,000 gr Trockensubstanz in 100 cm³ Wasser. Zur Verwendung kamen Citrat- und Phosphat-Puffer. Jeder Versuch wurde aus 20 cm³ Xylanlösung, 5 cm³ Wasser, 4 cm³ einer bestimmten Schneckenenzymlösung (in 4 cm³ das Ferment ca. einer Schnecke enthaltend) und 5 cm³ Pufferlösung zusammengesetzt.

¹⁾ Soc. Biol. **58**, 409, 940 (1905); **63**, 616 (1907).

²⁾ Z. physiol. Ch. **34**, 162 (1901/02); **35**, 240 (1902); **117**, 48 (1921).

³⁾ J. pr. [2] **103**, 69, 91 (1921); **104**, 259 (1922).

Art des Puffers	p_H	% Xylose nach 21 Stunden gebildet	% Xylose nach 45 Stunden gebildet
Citrat	3,52	29,0	36,8
	3,94	29,7	42,5
	4,65	32,3	43,6
	4,95	29,7	37,1
	5,10	26,7	32,3
	5,13	25,2	34,4
Phosphat	4,49	24,7	28,2
	5,28	26,7	30,5
	6,23	25,2	29,7
	7,16	23,3	—

Die günstigste Reaktion scheint demnach unter Verwendung von Citratpuffer bei $p_H = 4,65$, unter Benutzung von Phosphatpuffer bei 5,28 zu liegen; ausserdem scheint der Citratpuffer etwas zu aktivieren. Dies ergibt sich auch aus folgenden Versuchen:

Art des Puffers	p_H	% Xylose nach 70 Stunden	% Xylose nach 117 Stunden
Citrat	4,65	47,6	50,6
Phosphat	5,28	35,6	39,5

Verzuckerungsgrenze der Xylanpräparate.

Es ist mir bisher nicht gelungen, meine Xylanpräparate durch das Ferment vollständig zu verzuckern. Der höchste erreichte Abbau lag gegen 69%. Ob dies an der besonderen Beschaffenheit der Xylanpräparate liegt oder eine Eigentümlichkeit dieses Kohlenhydrates ist, muss ich dahingestellt sein lassen.

20 cm³ 1-proz. Xylanlösung, 5 cm³ Wasser, 5 cm³ Citratpuffer ($p_H = 4,65$) und 16 cm³ Enzymlösung blieben im Brutschrank bei 36° stehen. Die nach verschiedenen Zeiten entnommenen Substanzproben zeigten folgenden Abbau an:

Nach 16 Stunden	% Xylose: 48,7%
„ 40 „	56,7%
„ 88 „	61,4%
„ 183 „	68,8%
„ 375 „	68,8%

Weitere Versuche zeitigten ähnliche Ergebnisse.

Kinetik.

4 Versuchslösungen wurden in folgender Weise zusammengesetzt:

1. 40 cm³ 0,5-proz. Xylanlösung, 7 cm³ Wasser, 5 cm³ Citratpuffer ($p_H = 4,65$) 1 cm³ Enzym.

2. 40 cm³ 0,5-proz. Xylanlösung, 6 cm³ Wasser, 5 cm³ Citratpuffer
(p_H = 4,65) 2 cm³ Enzym.
3. 40 cm³ 0,5-proz. Xylanlösung, 4 cm³ Wasser, 5 cm³ Citratpuffer
(p_H = 4,65) 4 cm³ Enzym.
4. 40 cm³ 0,5-proz. Xylanlösung, 0 cm³ Wasser, 5 cm³ Citratpuffer
(p_H = 4,65) 8 cm³ Enzym.

Diese Lösungen blieben, mit etwas Toluol versetzt, im Brutschrank stehen. Zu verschiedenen Zeiten wurden ihnen je 5 cm³ entnommen und darin die Xylose titrimetrisch bestimmt.

		Verhältnis der Abbauzahlen bei einfacher und doppelter Enzymmenge
Abbau nach 36 ^h . . .	1. 22,3%	1,19
	2. 26,6%	1,23
	3. 32,7%	1,14
	4. 37,3%	
Abbau nach 60 ^h . . .	1. 25,2%	1,22
	2. 30,8%	1,23
	3. 37,8%	1,12
	4. 42,0%	
Abbau nach 132 ^h . . .	1. 28,9%	1,10
	2. 32,2%	1,35
	3. 42,9%	1,15
	4. 49,9%	
Abbau nach 204 ^h . . .	1. 33,6%	1,33
	2. 44,8%	1,22
	3. 54,1%	1,10
	4. 59,2%	

Den vorstehenden Zahlen kann man entnehmen, dass die Verdoppelung der Enzymmenge den Xylanabbau sehr wenig, durchschnittlich nur um das 1,2fache steigert. Die fortschreitende Xylanverzuckerung gehorcht weder der monomolekularen Gleichung noch der Regel von Schütz.

Einfluss der Fermentverdünnung auf die Schnelligkeit des Xylanabbaues.

a) Versuch mit kolloid gelöstem Xylan.

5 Xylanlösungen wurden in folgender Art zusammengestellt:

Die erste bestand aus 20 cm³ 0,5-proz. Xylanlösung, 5 cm³ Citratpuffer (p_H = 4,65) und 2 cm³ Enzym. Die folgenden waren vollkommen gleich zusammengesetzt, aber mit Wasser auf das 2-, 4-, 8-, 16-fache Volumen verdünnt. Die nach 18 Stunden vorgenommenen Zuckerbestimmungen zeigten folgenden Abbau an:

Volumen der Lösung	1	2	4	8	16
% Abbau	25,7	25,4	26,0	24,6	22,6%

Es geht daraus hervor, dass die Verdünnung auf die Verzuckerung einer kolloiden Xylanlösung nur einen sehr untergeordneten, kaum merklichen Einfluss ausübt.

b) Versuch mit suspendiertem Xylan.

4 Xylanlösungen wurden in folgender Weise bereitet:

Die erste besteht aus 60,0 mgr Xylan, 5 cm³ Citratpuffer (p_H = 4,65), 4 cm³ Enzymlösung. Zur zweiten sind ausserdem noch 9 cm³ Wasser, zur dritten 27 und zur vierten 63 cm³ H₂O gegeben.

Die Zuckertitrationen fanden nach 18 Stunden statt:

Volumen der Lösung	1	2	4	8
% Abbau	24,8	23,2	21,9	20,7%

Hier scheint sich die stärkere Verdünnung der Enzymlösung in einem etwas verzögerten Abbau des suspendierten Xylans zu äussern. Beim enzymatischen Abbau der Gerüstcellulose liegen, wie kürzlich von P. Karrer mitgeteilt wurde¹⁾, ähnliche Verhältnisse vor, nur ist dort der Einfluss der Verdünnung, der auch im Sinn der Verlangsamung der Kohlenhydratspaltung wirkt, ein viel beträchtlicher.

Nachweis der bei der enzymatischen Xylanhydrolyse gebildeten Xylose.

Eine Xylanlösung, die 2,906 gr Xylan enthielt, wurde durch Schneckenferment verzuckert. Nachdem die Titration einen Abbau von 62,0% anzeigte, der Zuckergehalt der Lösung, auf Xylose berechnet, also 2,047 gr betrug, wurde die Flüssigkeit auf dem Wasserbad zur Trockene gebracht und der Rückstand mit Methylalkohol mehrmals ausgezogen. Ich verdampfte die methylalkoholischen Extrakte, löste den Rückstand erneut in Methylalkohol, wobei nur sehr wenig ungelöst blieb, dunstete den filtrierten Methylalkoholauszug wieder ab und zog den Rückstand mit Äthylalkohol aus. Er war darin fast vollständig löslich. Nach dem Verdampfen des Alkohols blieb ein syrupöser Rückstand im Gewicht von 1,89 gr, der nach längerem Stehen im Exsiccator zu krystallisieren begann. Ich verarbeitete ihn in bekannter Art auf das Phenylsazon, von welchem 1,21 gr isoliert wurden. Dieses zeigte nach dem Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol den Smp. 153—155° und in Alkohol $[\alpha]_D = -40,9^\circ$, war also identisch mit dem Phenylsazon der Xylose. Andere Zucker wurden nicht beobachtet.

Verhalten von Xylan gegen Malzenzym.

Während Lichenin bekanntlich von den wässerigen Extrakten vieler pflanzlicher Samen, auch von dem aus Malz, verzuckert wird, spalten diese Gerüstcellulose nicht in nachweisbarer Menge. Es bot daher Interesse, zu prüfen, ob sich der Gerüststoff Xylan mehr der Reservecellulose oder der Gerüstcellulose anschliessen würde.

¹⁾ Helv. 8, 799 (1925).

Den Malzextrakt bereitete ich durch Ausschütteln von 1 kg verriebnem Grünmalz mit 700 cm³ Wasser. Das Volumen des filtrierten Extraktes betrug 450 cm³; er wurde in Kollodiumsäckchen zuckerfrei dialysiert und nachher durch Aufbewahren im Vakuumexsiccator über Schwefelsäure auf 100 cm³ konzentriert. Gegen Stärke war dieser Enzymextrakt sehr aktiv.

Als dann 50 cm³ 0,5-proz. Xylanlösung mit 50 cm³ des konzentrierten Malzenzymextraktes, 25 cm³ Phosphatpuffer (p_H = 5,28) und etwas Toluol 31 Tage im Brutschrank gestanden hatten, betrug der Abbau des Xylans 28,8%. Die gebildete Xylose wurde als Phenyl-ozon abgetrennt und dieses durch die Konstanten charakterisiert.

Der Versuch zeigt, dass in Malz ein Xylan abbauendes Enzym vorkommt; dessen Menge bezw. Wirksamkeit ist aber sehr gering.

Herrn Professor *Karrer* danke ich auch an dieser Stelle für die Förderung der vorliegenden Arbeit. Ebenfalls bin ich dem *International Education Board* in New York für die Verleihung einer Fellowship zu Dank verpflichtet.

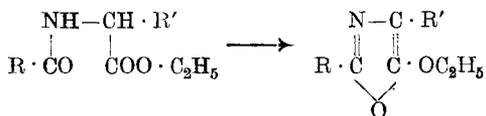
Zürich, Chemisches Laboratorium der Universität.

Überführung einer β -Aminosäure in ein Metoxazinderivat

von P. Karrer und E. Miyamichi.

(8. II. 26.)

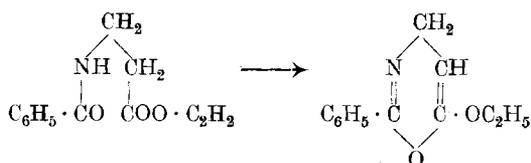
In einer früheren Mitteilung haben *P. Karrer* und *Ch. Gränacher*¹⁾ gezeigt, dass gewisse acylierte α -Aminosäure-ester durch Phosphor-pentachlorid oder Phosphor-pentoxyd in substituierte Oxazolderivate übergeführt werden:



Wir legten uns die Frage vor, ob ein analoger Ringschluss auch mit acylierten β -Aminosäure-estern möglich ist. Dieser Fall hat insofern ein etwas über das rein Präparative hinausreichendes Interesse, als die Asparaginsäure auch als β -Aminocarbonsäure aufgefasst werden kann und mit der Möglichkeit zu rechnen ist, dass diese β -Amido-säure-gruppierung beim Aufbau der Proteinmolekel irgend eine Rolle spielt.

Es gelingt leicht, N-Benzoyl- β -aminopropionsäure-äthylester durch Phosphor-pentoxyd in 2-Phenyl-6-äthoxy-metoxazin überzuführen:

¹⁾ Helv. 7, 766 (1924).



Dieses ist ein weisser, in Nadeln krystallisierender Körper, der sich in Alkohol und Äther leicht, in Wasser und Ligroin schwer löst. Smp. 74°. Er ist eine schwache Base und gibt ein gut krystallisiertes Pikrat. Gegen Alkalien erweist er sich recht beständig, gegen Säuren aber empfindlich; letztere spalten ihn leicht unter Wasseranlagerung zur N-Benzoyl-β-aminopropionsäure auf. Sein ganzes Verhalten entspricht somit dem der früher beschriebenen Oxazolderivate.

Experimenteller Teil.

α-Benzoyl-β-aminopropionsäure.

Deren Herstellung erfolgte im allgemeinen nach den Angaben F. H. Holm's¹⁾. 5 gr β-Aminopropionsäure wurden in 75 cm³ 20-proz. Natronlauge gelöst und dazu unter stetem Schütteln und Kühlen mit Eis allmählich 18 cm³ Benzoylchlorid gefügt. Ein geringfügiger Niederschlag, der sich allmählich gebildet hatte, konnte durch Zusatz von etwas Wasser wieder in Lösung gebracht werden. Hierauf setzten wir Salzsäure im Überschuss zu, sammelten nach halbstündigem Stehen den Niederschlag auf einem Saugfilter, wuschen ihn mit Wasser aus und extrahierten ihn nach dem Trocknen zur Entfernung von Benzoesäure mit heissem Ligroin. Das Ungelöste wurde zweimal aus heissem Wasser umkrystallisiert und die N-Benzoyl-β-aminopropionsäure so in Gestalt glänzender, farbloser, säulenförmiger Krystalle erhalten. Ausbeute 5,0 gr. Smp. 133°. (Holm gibt 120° an).

0,00900 gr Subst. gaben 0,02056 gr CO₂ und 0,00476 gr H₂O

0,00914 gr Subst. gaben 0,02078 gr CO₂ und 0,00476 gr H₂O

0,00597 gr Subst. gaben 0,405 cm³ N₂ (21°, 725 mm)

0,00746 gr Subst. gaben 0,505 cm³ N₂ (21°, 725 mm)

C ₁₀ H ₁₁ O ₃ N	Ber. C 62,15	H 5,74	N 7,25%	
	Gef. „ 62,30; 62,00	„ 5,92; 5,83	„ 7,52%	7,50%

N-Benzoyl-β-aminopropionsäure-äthylester.

Eine Lösung von 5 gr N-Benzoyl-β-aminopropionsäure in 50 gr absolutem Alkohol wird mit trockenem Chlorwasserstoffgas unter Erwärmen auf dem Wasserbad gesättigt. Hierauf verdampften wir den Alkohol im Vakuum (45°), überschichteten den syrupösen Rückstand mit Äther und setzten unter Kühlung Natronlauge hinzu. Der N-Benzoyl-β-aminopropionsäure-äthylester geht dabei in den Äther und bleibt nach dem Verdampfen des Äthers als farbloses Öl zurück, das unter ca. 3 mm bei 184—186° destillierte. Ausbeute 4,5 gr.

¹⁾ Arch. Pharm. **242**, 611 (1904).

0,00649 gr Subst.	gaben 0,01540 gr CO ₂ und 0,00381 gr H ₂ O	
0,00733 gr Subst.	gaben 0,01752 gr CO ₂ und 0,00434 gr H ₂ O	
0,00678 gr Subst.	gaben 0,415 cm ³ N ₂ (19°, 722 mm)	
0,00443 gr Subst.	gaben 0,27 cm ³ N ₂ (17°, 720 mm)	
C ₁₂ H ₁₅ O ₃ N	Ber. C 65,12	H 6,84 N 6,33%
	Gef. „ 64,71; 65,18	„ 6,59; 6,63 „ 6,80%; 6,79%

2-Phenyl-6-äthoxy-metoxazin.

3 gr N-Benzoyl-β-aminopropionsäure-äthylester wurden in einem Kölbchen schnell mit 12 gr Phosphorpentoxyd innig vermischt; dieses Gemenge wurde unter Feuchtigkeitsausschluss während 8—9 Stunden auf dem Wasserbad erhitzt. Es sintert dabei zu einer harten Masse zusammen.

Nach dem Erkalten wird der Kolben zerbrochen, das Reaktionsprodukt in kleine Stücke zerschlagen; diese werden in kleinen Portionen in eisgekühlte, überschüssige Natronlauge gegeben, wobei sie sich auflösen. Wir schüttelten diese alkalische Lösung mit Äther aus, wuschen die ätherische Schicht mit Wasser, trockneten sie nachher mit Natriumsulfat und destillierten den Äther ab. Dabei hinterbleibt das 2-Phenyl-6-äthoxy-metoxazin als eigentümlich riechendes Öl, das beim Anreiben krystallisiert. Die krystallisierte Masse wurde mit Ligroin gewaschen und hernach zweimal aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Ausbeute an reinem 2-Phenyl-6-äthoxy-metoxazin 1,05 gr. Smp. 74°.

0,00532 gr Subst.	gaben 0,01389 gr CO ₂ und 0,00310 gr H ₂ O	
0,00780 gr Subst.	gaben 0,02030 gr CO ₂ und 0,00451 gr H ₂ O	
0,00660 gr Subst.	gaben 0,42 cm ³ N ₂ (18°, 720 mm)	
0,00742 gr Subst.	gaben 0,48 cm ³ N ₂ (17°, 723 mm)	
C ₁₂ H ₁₃ O ₂ N	Ber. C 70,90	H 6,45 N 6,89%
	Gef. „ 71,20; 70,98	„ 6,52; 6,47 „ 7,06; 7,24%

Das Pikrat des 2-Phenyl-6-äthoxy-metoxazins entsteht, wenn man in dessen ätherische Lösung feste Pikrinsäure einträgt. Letztere löst sich rasch auf und nach wenigen Augenblicken beginnt die Krystallisation des Pikrates. Es wird aus Methylalkohol umkrystallisiert und besitzt den Smp. 103°.

0,00725 gr Subst.	gaben 0,01332 gr CO ₂ und 0,00262 gr H ₂ O	
0,00735 gr Subst.	gaben 0,01352 gr CO ₂ und 0,0027 gr H ₂ O	
0,00755 gr Subst.	gaben 0,85 cm ³ N ₂ (19°, 720 mm)	
0,00787 gr Subst.	gaben 0,9 cm ³ N ₂ (19°, 720 mm)	
C ₁₈ H ₁₆ O ₉ N ₄	Ber. C 49,98	H 3,73 N 12,96%
	Gef. „ 50,12; 50,17	„ 4,05; 4,13 „ 12,47; 12,67%

Spaltung des 2-Phenyl-6-äthoxy-metoxazins mit Salzsäure.

Eine Lösung von 1,2 gr des Metoxazins in 10 cm³ 7-proz. Salzsäure wurde eine Stunde auf dem Wasserbad erhitzt. Nach dem Erkalten trat reichliche Krystallisation ein. Die ausgefallene Verbindung, mehrmals aus heissem Wasser umkrystallisiert, zeigte alle

Eigenschaften der N-Benzoyl- β -aminopropionsäure (Smp. 133°. Gef. C 62,09, H 5,68, N 7,41%).

Nach dem Verdampfen der salzsauren Mutterlauge blieb eine geringe Menge eines Syrups zurück, aus dem sich über das Kupfersalz noch etwas β -Amino-propionsäure isolieren liess.

Zürich, Chemisches Laboratorium der Universität.

Zur Kenntnis des Kohlenstoffringes III¹⁾. Über die Gewinnung des Cyclo-octanons aus Azelainsäure

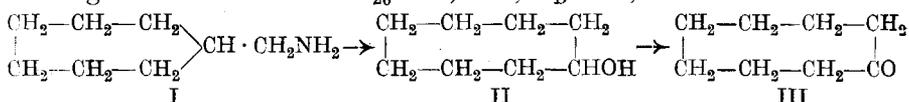
von L. Ruzicka und W. Brugger ²⁾

(11. II. 26).

A.

Während Cyclo-heptanderivate nach verschiedenen Methoden aus aliphatischen Verbindungen durch direkten Ringschluss zugänglich sind, waren gut charakterisierte Cyclo-octanderivate bisher nur durch Umwandlung anderer Ringverbindungen bekannt geworden.

Die erste durch Totalsynthese gewonnene reine Cyclo-octanverbindung ist das von *Wallach*³⁾ bei der Einwirkung salpetriger Säure auf Cyclo-heptyl-methylamin (I) und Oxydation des so durch Ringerweiterung entstehenden Cyclo-octanols (II) mit Chromsäure erhaltene Cyclo-octanon (III). Dieses stellte einen bei 25—26° schmelzenden Körper dar, der ein Semicarbazon vom Smp. 163—164,5° liefert, bei der Oxydation mit Chromsäure glatt die erwartete Korksäure gibt und die Daten $d_{20} = 0,9581$, $n_D = 1,4694$ aufweist.



Das gleiche Cyclo-octanon erhielten später *Willstätter* und *Waser*⁴⁾ durch katalytische Hydrierung des aus Pseudo-pelletierin zugänglichen Granatals, eines Cyclo-octenons⁵⁾. Charakteristisch für die

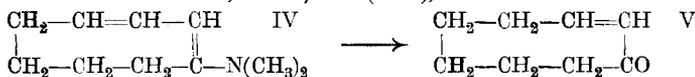
¹⁾ II. Mitteilung Helv. **9**, 249 (1926). Zwei weitere Mitteilungen folgen wegen zu grossen Umfangs später. (Red.)

²⁾ Vergl. *Brugger*, Diss. Zürich E.T.H. 1926.

³⁾ A. **353**, 323 (1907).

⁴⁾ B. **44**, 3424 (1911). Es wird hier allerdings ein etwas höherer Smp. von 32,3 bis 32,8° angegeben.

⁵⁾ *Willstätter* und *Waser* erteilen dem Granatal die Formel des Δ^2 -Cyclo-octenons, da es nach *Ciamician* und *Silber*, B. **29**, 484 (1896), mit



Kaliumpermanganat zu Adipinsäure oxydiert wird. Da aber die Bildung des Granatals

schwierige Zugänglichkeit von Cyclo-octanderivaten ist die Feststellung dieser Forscher, dass der recht umständliche und kostspielige Abbau des Pseudo-pelletieriens die bequemste Gewinnungsmethode für Cyclo-octanon sei. Es drängt sich da die Frage auf, ob nicht dennoch direkte Synthesen des Cyclo-octanons nach bekannten Ketondarstellungsmethoden durchführbar seien.

*Dieckmann*¹⁾ erwähnt, dass bei der Einwirkung von Natrium auf Azelainsäure-ester eine normale Cyclisation nicht einmal in Spuren zu beobachten ist. Die trockene Destillation des azelainsauren Calciums liefert dagegen nach *Dale* und *Schorlemmer*²⁾ unter andern Produkten ein Öl, das „nach Suberon riecht“, aber nicht näher charakterisiert werden konnte. *Wislicenus* hat später gemeinsam mit *Mager*³⁾ und mit *Derlon*⁴⁾ aus den Zersetzungsprodukten des azelainsauren Calciums über das Semicarbazon in weniger als zehnprozentiger Ausbeute ein unscharf siedendes Ketongemisch isoliert, das beim Oxydieren mit Salpetersäure in geringer Menge Korksäure lieferte und demnach von den Autoren als Cyclo-octanon angesprochen wurde. Da die Analyse des Produktes zwar auf Cyclo-octanon stimmte, daraus jedoch ein Semicarbazon entstand, das im Gegensatz zu dem bei 163—164,5° schmelzenden reinen Cyclo-octanon-semicarbazon *Wallachs* bei ca. 85° schmolz, musste es also mindestens durch Isomere oder ähnlich zusammengesetzte Ketone stark verunreinigt sein.

Die Zersetzung des azelainsauren Calciums wurde später noch zweimal untersucht, ohne neue Gesichtspunkte zutage zu fördern. *Markownikoff*, *Miller* und *Tschitschkin*⁵⁾ erhielten nach erfolgter Reinigung über das flüssige Oxim ein Ketongemisch, wovon einzelne Fraktionen ungefähr auf Cyclo-octanon stimmende Analysenwerte aufwiesen und bei der Oxydation mit Salpetersäure etwas Korksäure lieferten.

Harries und *Tank*⁶⁾ erhielten aus den Zersetzungsprodukten des azelainsauren Calciums ein bei 85—87,5° schmelzendes Semicarbazon, welches auf Cyclo-octanon-semicarbazon stimmende Analysenwerte aufwies; aber das daraus regenerierte Ketongemisch gab bei der Oxydation mit Chromsäure oder Salpetersäure nur ein Säuregemisch,

aus β -des-Dimethyl-granatenin (IV) durch Salzsäure in der Hitze erfolgt, so ist es möglich, dass die primär in β , γ -Stellung liegende Doppelbindung in die α , β -Stellung wandert und so im Granatal das Δ^1 -Cyclo-octanon (V) vorliegen könnte. Aus letzterem sollte sich zwar bei der Oxydation strukturmässig Pimelinsäure bilden, aber die tatsächlich beobachtete Entstehung der Adipinsäure kann nicht als einwandfreier Beweis für die β , γ -Stellung der Doppelbindung betrachtet werden, da *Challenor* und *Thorpe*, *Soc.* **123**, 2480 (1923), kürzlich zeigten, dass bei ähnlichen Permanganatoxydationen die zu erwartenden Dicarbonsäuren mit ungerader Anzahl von Kohlenstoffatomen in die nächstniedrigen mit gerader Anzahl übergehen. Vergl. auch *Ruzicka*, *Helv.* **9**, 249 (1926).

¹⁾ A. **317**, 49 (1901).

⁴⁾ B. **31**, 1957 (1898).

²⁾ A. **199**, 149 (1879).

⁵⁾ A. **307**, 375 (1899).

³⁾ A. **275**, 363 (1893).

⁶⁾ B. **40**, 4536 (1907).

woraus sich weder Korksäure noch sonst eine reine Dicarbonsäure isolieren liess. Die Autoren bestimmten von den einzelnen zwischen ca. 60—100° (12 mm) siedenden Ketonfraktionen die Lichtbrechung und schlossen daraus (in unzutreffender Weise, wie unten gezeigt werden wird), dass das Keton aus einem Gemisch von Methyl-cyclo-heptanon, Dimethyl-cyclo-hexanon und Trimethyl-cyclo-pentanonen bestehe; sie liessen sich dabei anscheinend von der bekannten Isomerisierung von Cyclo-hexanderivaten zu Methyl-cyclo-pentan leiten.

Schliesslich sei noch erwähnt, dass *Döbner*¹⁾ für aus Sorbinsäure gebildete Kohlenwasserstoffe die Konstitution substituierter Cyclo-octadiene in Erwägung zieht, ohne jedoch diese Anschauung experimentell zu stützen.

B.

Da von allen bisherigen Versuchen, einen Achtring durch direkten Ringschluss aus einer aliphatischen Verbindung zu gewinnen, nur die Destillation des azelainsauren Calciums deutliche Anzeichen für die Entstehung eines solchen erkennen liess, wurde zunächst versucht, ob nicht beim Ersatz des Calciums durch andere Metalle die Ausbeute an Cyclo-octanon erhöht werden könnte²⁾. Man hat schon wiederholt beobachtet, dass sowohl bei der Ketonbildung durch Salzdestillation, wie bei der katalytischen Methode durch Erhitzen von Carbonsäuren mit Metallverbindungen (meistens Oxyden) die Ausbeute durch Wahl eines geeigneten Metalls stark beeinflusst werden kann. Weiter sieht man, dass ein bestimmtes Metall, welches für einen speziellen Fall der Ketonbildung besonders günstig war, bei Übertragung auf andere Beispiele wieder ganz versagen kann.

Während *Markownikoff*³⁾ aus korksäurem Calcium 17% Suberon erhielt, lieferte ihm das Bleisalz nur eine 2—3-proz. Ausbeute. Umgekehrt gibt die Camphensäure übers Calciumsalz nur Spuren Camphenilon, das nach *Komppa*⁴⁾ in wesentlich besserer Ausbeute aus dem Bleisalz entsteht. Weiter ist z. B. erwähnenswert, dass der nach *Sabatier*⁵⁾ für die katalytische Bildung aliphatischer sowie penta- und hexacyclischer Ketone ausgezeichnete Katalysator Manganoxyd nach *Godchot* und *Taboury*⁶⁾ versagt, wenn man ihn auf Korksäure zur Anwendung bringt.

Während weiter Thoriumoxyd und Manganoxyd nach *Sabatier*⁵⁾ etwa gleich gut katalytisch wirken bei der Gewinnung aliphatischer Ketone, ist nach *Ruzicka*, *Stoll* und *Schinz*⁷⁾ das Thorium im Gegensatz zum Mangan ein besonders günstiger Katalysator für die Ge-

¹⁾ B. **35**, 2129 (1902).

²⁾ Die ersten orientierenden Versuche in dieser Richtung wurden von *M. Stoll* ausgeführt.

³⁾ J. pr. [2] **59**, 412 (1899).

⁴⁾ B. **47**, 934, 1550 (1914).

⁵⁾ La catalyse en chimie organique, **1920**, 334 und 338.

⁶⁾ Bl. [4] **25**, 352 (1919).

⁷⁾ Helv. **9**, 249 (1926).

winnung der höher als neungliedrigen Ringketone. *Sabatier* und *Mailhe*¹⁾ fanden dagegen, dass für die katalytische Cyclisierung der Adipinsäure Manganoxyd dem Thoroxyd überlegen ist.

C.

Unter obigem Gesichtspunkte wurde die Zersetzung des azelainsauren Thoriums genauer untersucht. Es wurden verschiedene Mengen des Thoriumsalzes in einer Portion (bis zu 1 Kilo) zersetzt, ohne dass dabei die Ketonausbeuten wesentlich schwankten. Behandelt man den in 20-proz. Gesamtausbeute erhaltenen, bei ca. 65—100° (12 mm) siedenden Anteil der Zersetzungsprodukte des azelainsauren Thoriums mit Semicarbazid, so beobachtet man glatte Semicarbazonbildung nicht nur aus der mittleren zwischen 75—90° (12 mm) siedenden Hauptfraktion, sondern ziemlich reichlich auch aus dem sich daran anschließenden Vor- und Nachlauf. Die Rohsemicarbazone schmelzen schon nach einmaligem Umkrystallisieren bei ca. 160° und liefern bei noch zweimaligem Umlösen aus Methylalkohol das bei 167—168° schmelzende Semicarbazon des Cyclo-octanons. Das daraus durch Oxalsäure regenerierte Keton siedet bei 74° (12 mm), erstarrt völlig und schmilzt nach dem Abpressen auf Ton bei ca. 28°. Dass hier wirklich Cyclo-octanon vorliegt, wurde durch Oxydation mit Chromsäure bewiesen, die zu glatter Bildung reiner Korksäure führt. Die Ausbeute an Cyclo-octanon, bestimmt nach dem Gewicht des trockenen ölfreien Rohsemicarbazons, beträgt durchschnittlich 18% der theoretischen. Mischt man dagegen das Thoriumsalz bei der Zersetzung mit einem guten Wärmeleiter, wie z. B. der doppelten Menge Kupferspäne, so kann man die Ausbeute bis auf 25% steigern.

Eine interessante Beobachtung wurde gemacht, als die tiefer siedenden Anteile des Zersetzungsteeres (bis ca. 200° bei 720 mm) mit Natriumbisulfidlösung geschüttelt wurden. Das darin in starker Verdünnung enthaltene Cyclo-octanon²⁾ reagiert dabei nicht, es wird aber aus allen Fraktionen vom Sdp. 140 bis 200° eine feste Abscheidung erhalten. Das daraus regenerierte Keton war überall reines Cyclohexanon, das durch Überführen in die Dibenzalverbindung charakterisiert wurde. Es wurden die entsprechenden Fraktionen noch peinlich auf Cyclo-pentanon und Cycloheptanon geprüft, aber es konnte kein Anhaltspunkt für das Vorliegen solcher oder irgendwelcher anderer Ketone gewonnen werden.

Um sicher zu sein, dass das Cyclo-hexanon nicht etwa von einem Gehalt der angewandten Azelainsäure an Pimelinsäure herrühre, wurde die Ausgangs-azelainsäure genau auf etwaige Verunreinigungen geprüft. Da schon eine Beimengung von nur wenigen Prozenten Pimelinsäure die beobachtete geringe Menge des Cyclo-hexanons (höchstens

¹⁾ C. r. 158, 985 (1914).

²⁾ Reines Cyclo-octanon reagiert dagegen leicht mit Natriumbisulfid.

1% der Theorie berechnet auf die Ausgangssäure) erklären könnte, so durfte man sich bei der Prüfung der Azelainsäure nicht etwa mit dem richtigen Schmelzpunkt begnügen, denn durch so geringe Mengen einer Fremdschmelzsubstanz wird derselbe nicht wesentlich herabgesetzt. Es wurde daher zunächst eine Methode ausgearbeitet, die den sicheren Nachweis von 1% eines um zwei Kohlenstoffatome niedrigeren Homologen erlaubt, und zwar am Beispiel der Sebacinsäure¹⁾. Mengt man z. B. dem Sebacinsäure-äthylester 1% Korksäure-ester bei und unterwirft das Gemisch einer mehrmaligen fraktionierten Destillation, so kann man in der schliesslich abgetrennten tiefsten Fraktion nach erfolgter Verseifung und zweimaliger fraktionierter Krystallisation des Dicarbonsäuregemisches aus Wasser im leichter löslichen Anteil glatt reine Korksäure auffinden. Bei analoger Verarbeitung des Äthylesters der Ausgangs-azelainsäure konnte keine Spur einer anderen Dicarbonsäure beobachtet werden.

Es ist übrigens nicht schwer, die Bildung von Cyclo-hexanon aus Azelainsäure zu erklären; man muss nur annehmen, dass bei der hohen Zersetzungstemperatur des Thoriumsalzes (350° und höher) ein kleiner Teil der Azelainsäure einen ähnlichen Zerfall erleidet wie die Fettsäuren bei der Alkalischemelze, d. h. in die um zwei Kohlenstoffatome ärmere homologe Säure übergeht. Analog der Entstehung von Palmitinsäure aus Stearinsäure²⁾ wäre also der Übergang von Azelainsäure in Pimelinsäure, woraus dann Cyclo-hexanon gebildet wird.

D.

Im Anschluss daran wurde die Zersetzung des azelainsauren Calciums nochmals genau untersucht. Wenn man dieselbe in Metallgefässen durchführt und dem Calciumsalz noch Metallspäne beimengt, so ist es nicht nötig, wie die früheren Bearbeiter dieser Reaktion, in ganz kleinen Portionen zu arbeiten, sondern man kann ohne Einfluss auf die Ausbeute auch 1 kg Calciumsalz in einer Operation verarbeiten und erhält so übereinstimmend mit den alten Angaben eine ca. 10-proz. Ketonausbeute (regeneriert aus dem gesamten Rohsemicarbazon). Um zunächst die sich widersprechenden Angaben über die Oxydationsergebnisse dieses Ketongemisches zu klären, wurde es der Einwirkung von Chromsäure unterzogen. Durch sorgfältige fraktionierte Krystallisation des dabei entstandenen Dicarbonsäuregemisches konnten reine Korksäure, herrührend vom im Ketongemisch enthaltenen Cyclo-octanon, und reine Adipinsäure, die wohl aus beigemengtem Cyclo-hexanon gebildet wurde, isoliert und identifiziert werden. Ein Teil der so gefundenen Adipinsäure könnte zwar auch sekundär durch weitergehenden Abbau von Korksäure entstanden sein, die Haupt-

¹⁾ Der Grund für die Wahl dieser Säure ist nur lediglich der, dass bei der Ketonbildung aus Sebacinsäure die analoge Beobachtung früher als bei Azelainsäure gemacht wurde.

²⁾ *Varrentrap*, A. 35, 196 (1840); *Wagner*, B. 21, 3353 (1888).

menge jedoch muss von Cyclo-hexanon herrühren, da bei der Oxydation reinen Cyclo-octanons keine Adipinsäurebildung konstatiert werden konnte. Es ist also wahrscheinlich, dass *Harries* und *Tank* (l. c.) das Gemisch der beiden Säuren in den Händen hatten und es nicht trennen konnten.

Zur weiteren Orientierung wurden die Dichte und Lichtbrechung einer Mittelfraktion (Sdp. ca. 175°) des Ketongemisches aus dem Calciumsalz, das zur obigen Oxydation diente, bestimmt und diese zu $d_4^{19} = 0,8837$ und $n_D^{19} = 1,4397$ gefunden. *Harries* und *Tank* hatten zwar schon die Lichtbrechung bei einer Reihe von Ketonfraktionen geprüft und daraus falsche Folgerungen gezogen (vgl. oben), die wahrscheinlich nicht erfolgt wären, wenn auch die Dichte der betreffenden Fraktionen ermittelt und berücksichtigt worden wäre. Die alkylierten monocyclischen Ketone weisen durchwegs Dichten auf von ca. 0,90 aufwärts¹⁾ und die Dichte der nichtalkylierten liegt sogar bei ca. 0,95²⁾. Wenn man weiter bedenkt, dass die entsprechenden aliphatischen Isomeren bzw. Analoga ein spezifisches Gewicht von etwa 0,82 besitzen, so muss im obigen Falle immerhin berücksichtigt werden, ob die für ein cyclisches Ketongemisch zu geringe Dichte nicht etwa durch eine Beimengung aliphatischer Ketone bedingt sei.

Um darüber weiteren Aufschluss zu erhalten, wurde das Rohsemicarbazon, das übereinstimmend mit den Literaturangaben nach einmaligem Umkrystallisieren bei ca. 85° (sehr unscharf!) schmilzt, wiederholt umkrystallisiert. Im direkten Gegensatz zu der Behauptung von *Harries* und *Tank*, dass der Smp. bei wiederholtem Umlösen konstant bleibe, konnte ein fortlaufendes Ansteigen desselben beobachtet werden und es gelingt so, durch oftmaliges Umkrystallisieren aus ziemlich verdünnter Methylalkohollösung schliesslich geringe Mengen reinen Cyclo-octanon-semicarbazons vom Smp. 167—168° zu erhalten. Die fraktionierte Krystallisation der Mutterlaugen erlaubte jedoch nicht noch ein anderes einheitliches Semicarbazon zu gewinnen.

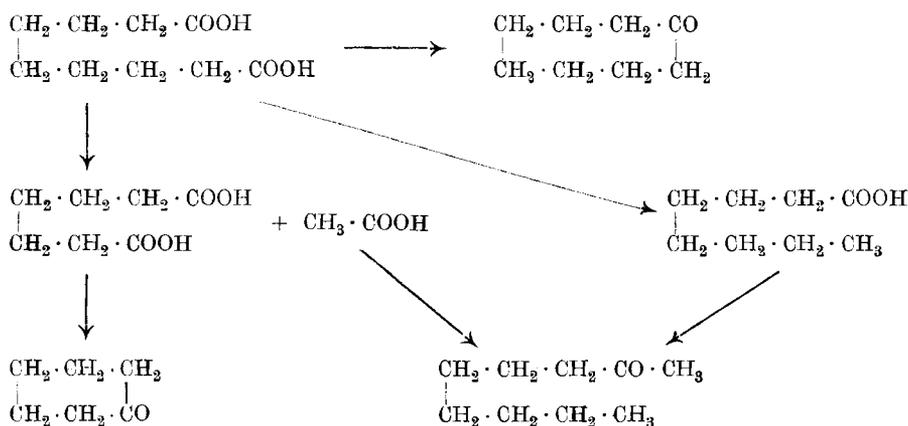
Eine Trennung des Ketongemisches (aus dem Calciumsalz) gelang dann auf einem anderen Wege. Schon *Wislicenus* und *Mager* (l. c.) sowie *Markownikoff*, *Miller* und *Tschitschkin* (l. c.) machten die Beobachtung, dass nur ein Teil des aus azelainsäurem Calcium entstehenden Ketongemisches mit Natriumbisulfit reagiert. Da die Bisulfitverbindung schwer zu filtrieren und zu reinigen war und da die Umsetzung nicht vollständig ist, verzichteten die genannten Forscher auf die Durchführung dieser Operation. Aber gerade in der konsequenten Verfolgung derselben liegt der Weg zur Trennung des Ketongemisches.

¹⁾ So geben z. B. *Sabatier* und *Mailhe*, *Ann. chim.* [8] **10**, 554 (1907), für das 1,3-Methyl-cyclo-hexanon $d_4^{14} = 0,930$ und $n_D^{14} = 1,454$ an, die gleichen Forscher, *C. r.* **142**, 554 (1906), für 1,3-Dimethyl-cyclo-hexanon-4 $d_4^{16} = 0,9124$ und $n_D^{16} = 1,446$, und *Noyes*, *B.* **33**, 55 (1900), für 1,1,2-Trimethyl-cyclo-pentan-3 $d_4^{20} = 0,8956$.

²⁾ *Wallach* *A* **353** 311 (1907)

Es ist nur nötig, die aus der Bisulfitverbindung regenerierten Ketone für sich und die mit Bisulfit nicht reagierenden für sich fraktioniert zu destillieren, um so aus jedem Anteile zwei Ketone isolieren zu können. Die tiefer siedende Fraktion des mit Bisulfit reagierenden Ketonanteiles besteht aus Cyclo-hexanon, dessen Anwesenheit sich schon aus der oben erwähnten Bildung von Adipinsäure bei der Oxydation des Gesamtketons ergab, und das als Dibenzalverbindung charakterisiert wurde. Die höher siedenden Fraktionen gaben alle das gleiche Semicarbazon, das schon nach einmaligem Umkrystallisieren oberhalb 110° schmilzt und dessen Schmelzpunkt durch noch ein- bis zweimaliges Umlösen auf den konstant bleibenden Höchstwert von 119° steigt. Dieses Semicarbazon ist nun nach Analyse und Mischprobe mit dem gleichschmelzenden Semicarbazon des Methyl-heptyl-ketons identisch. Die Bildung desselben aus Azelainsäure kann so erfolgen, dass aus der Säure unter Kohlendioxydabspaltung etwas Heptancarbonsäure entsteht, die dann mit der von einer anderen Zersetzungsart der Azelainsäure herrührenden Essigsäure Methyl-heptyl-keton liefert. Eine Darstellung des Methyl-heptyl-ketons aus einem Gemische von heptancarbonsaurem und essigsäurem Barium wurde kürzlich von *Morgan* und *Holmes*¹⁾ beschrieben.

Es ist möglich, dass das Cyclo-hexanon und Methyl-heptyl-keton teilweise der gleichen Zersetzungsart der Azelainsäure ihre Entstehung verdanken, indem letztere zum Teil einerseits in Pimelinsäure und Essigsäure zerfällt und andererseits unter Kohlendioxydverlust Heptancarbonsäure liefert. Diese Prozesse seien nochmals im folgenden einfachen Formelschema zusammengestellt:



Der mit Bisulfit nicht reagierende Anteil der Ketone aus azelainsaurem Calcium wurde fraktioniert destilliert. Die Hauptmenge davon siedet bei 95° (12 mm) und liefert sofort reines Cyclo-octanon-semicarba-

¹⁾ J. Soc. Chem. Ind. 44, 108 (1925); C. 1925, I. 2215.

zon. Aus dem über 95° (12 mm) siedenden Nachlauf wurde gleichfalls ein Semicarbazon hergestellt und mehrmals aus Methylalkohol umkrystallisiert. (Smp. ca. 155°.) Die Menge desselben war jedoch für eine genaue Identifizierung zu gering. Es konnte nur einwandfrei festgestellt werden, dass es von den anderen erhaltenen Semicarbazonen verschieden ist.

Das Mengenverhältnis der einzelnen isolierten Ketone in den 10% der Gesamtketone kann nur ungefähr wie folgt geschätzt werden:

ca. 1%	Cyclo-hexanon
„ 2%	Methyl-heptyl-keton
„ 5—6%	Cyclo-octanon
und weniger als 1%	des nicht aufgeklärten Ketons.

Es ist natürlich nicht ausgeschlossen, dass dem Gemische vielleicht auch noch andere Ketone in sehr geringer Menge beigemischt sind. Die auf Grund der früheren Untersuchungen der Zersetzung des azelainsauren Calciums in die Literatur¹⁾ übergegangene Anschauung, dass bei dieser Umsetzung ein Gemisch von Ketonen $C_8H_{14}O$ entstehe, ist aber jetzt schon zu korrigieren.

Ferner sei noch erwähnt, dass es sehr wahrscheinlich ist, obwohl bisher darüber noch nicht weiter nachgeforscht wurde, dass auch bei der Destillation des azelainsauren Thoriums in geringer Menge Methylheptylketon gebildet wird.

Schliesslich wurde noch die Zersetzung einiger anderer Metallsalze der Azelainsäure untersucht, einmal um die Gesamtausbeute an Keton und dann dessen Zusammensetzung kennen zu lernen. Aus dem Cerosalz wurden etwa 10% und aus dem Zirkoniumsalz und dem Bleisalz nur etwa 2%, also in letztern Fällen weniger als beim Calciumsalz erhalten, aber die Semicarbazone waren in allen diesen Fällen wesentlich leichter als dasjenige aus dem Calciumsalz zu reinigen, da es schon nach zwei- bis dreimaligem Umkrystallisieren auf den Höchstwert von 168° gebracht werden konnte. Man sieht also allgemein, dass das Metall von wesentlichem Einfluss ist, sowohl auf die Gesamtausbeute an Keton als auch auf dessen Zusammensetzung.

Experimenteller Teil.

Prüfung der angewandten Azelainsäure auf Reinheit.

Die Azelainsäure wurde in bekannter Weise²⁾ durch Oxydation von verseiftem Rizinusöl mit Kaliumpermanganat hergestellt und durch Umkrystallisieren aus Benzol gereinigt.

200 gr Azelainsäure wurden durch Kochen mit alkoholischer Schwefelsäure verestert und vom Ester zunächst die bis 285°, dem Sdp. des Korksäure-äthylesters, übergelassenen Anteile abgetrennt. Dieselben wurden einer fünfmaligen fraktionierten Destillation unter-

¹⁾ Vergl. z. B. *Beilstein-Prager-Jacobson*, Organische Chemie, Bd. II, 708 (1910).

²⁾ Nach *Maquenne*, Bl. [3] 21, 1061 (1899).

zogen. Zwischen 240—280°¹⁾ gingen etwa 0,5 gr Ester über, die in drei Anteile zerlegt und dann durch Erhitzen mit konz. Salzsäure verseift wurden. Nach dem Verdampfen der Salzsäure wurden die Rückstände aus Wasser umkrystallisiert. Sowohl die zuerst sich abscheidenden Krystalle, wie auch die aus den Mutterlaugen davon erhaltenen bestehen aus Azelainsäure. Für das Vorliegen von auch nur Spuren anderer Dicarbonsäuren konnte kein Anhaltspunkt gewonnen werden.

Zersetzung des Thoriumsalzes der Azelainsäure.

325 gr Azelainsäure vom Smp. 106—107° wurden in wenig Alkohol heiss gelöst und mit 20-proz. wässriger Natronlauge in Gegenwart von Phenolphthalein neutralisiert. Die warme Natriumsalzlösung wurde zu einer Auflösung von 500 gr krystallisiertem Thoriumchlorid in Wasser zugegeben und tüchtig geschüttelt. Der anfangs schleimige Niederschlag ballt sich nach einigem Stehen etwas zusammen und wurde dann abgenutscht und gut mit Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen bei 150° entsprach das Gewicht des Salzes annähernd dem berechneten Wert.

Die Zersetzung desselben wurde in drei Portionen aus einem Kupferkolben vorgenommen, der durch eine oder besser zwei gut ziehende Wasserstrahlpumpen evakuiert wird. Eine deutliche Zersetzung, verbunden mit dem Übergehen eines Destillates, wird beobachtet bei einer Innentemperatur im Salze von etwas über 300°. Die Kondensierung des Destillates wurde bei verschiedenen Versuchen nach zwei Methoden vorgenommen.

Bei der einen wurden zunächst ein bis zwei Kolben vorgeschaltet, die mit Eis oder Kältemischung gekühlt waren, und dann noch zwei in Kohlendioxyd-Äthergemisch sich befindende Vorlagen. Trotz dieser sorgfältigen Kühlung beobachtet man aber andauernd ein Entweichen von Nebeln.

Besser bewährt hat sich ein anderes billigeres Kondensierungsverfahren, wobei ohne Kühlung gearbeitet wurde, dagegen die entweichenden Dämpfe 3—4 hintereinander geschaltete Péligot-Röhren passieren mussten, die mit von früheren Zersetzungsversuchen herrührenden hochsiedenden Anteilen der Zersetzungsprodukte beschickt wurden. Es werden so auch die fein verteilten Nebel zur Kondensierung gebracht.

Zur Aufarbeitung wurde das ganze Destillat in Äther aufgenommen und mit verdünnter Natronlauge geschüttelt, woraus höchstens Spuren wasserunlöslicher Säuren nach dem Ansäuern erhalten werden konnten.

¹⁾ Dieses Siedeintervall ist kein „Sdp.“ sondern durch das langsame Anheizen des Thermometers bedingt.

Die etwa 144 gr betragenden neutralen Anteile wurden dann aus einem Ladenburgkolben destilliert und dabei folgende Fraktionen aufgefangen:

1. 100—175°	730 mm	15 gr
2. 65—75°	12 mm	10 gr
3. 75—90°	12 mm	44 gr
4. 90—120°	12 mm	5,5 gr

Die Untersuchung dieser Fraktionen, die ketonhaltig sind, ist in den nächsten Kapiteln beschrieben.

Isolierung des Cyclo-octanons aus azelainsaurem Thorium.

Die Fraktion 3 (vgl. voriges Kapitel) besteht zum grössten Teil aus Cyclo-octanon und gibt, mit einer konz. Semicarbazid-acetatlösung und wenig Methylalkohol geschüttelt, rasch ein festes Semicarbazon, das schon nach einmaligem Umkrystallisieren aus Methylalkohol oberhalb 160° schmilzt und nach noch zweimaligem Umkrystallisieren bei 167—168° schmelzende glänzende Blättchen liefert. Bei weiterem Umkrystallisieren steigt der Smp. nicht mehr.

Um zu sehen, ob neben diesem Semicarbazon noch andere vorhanden sind, wurde die Mutterlauge vom ersten Umkrystallisieren etwas konzentriert, die beim Erkalten abgeschiedenen Krystalle filtriert und so in der gleichen Weise noch zwei weitere geringfügige Krystallisationen abgetrennt. Diese drei Präparate weisen folgende Smp. auf:

a) 137—152°, b) 144—148°, c) 130—140°

Da hier also nur eine geringe Menge anderer Ketone beigemischt sein kann, wurde auf einen Versuch zur Isolierung derselben verzichtet.

Es wurde dann aus den an die Hauptfraktion 3 sich anschliessenden höher und tiefer siedenden Fraktionen (2 und 4) das Semicarbazon hergestellt. Auch daraus lässt sich durch zwei- bis dreimaliges Umkrystallisieren aus Methylalkohol leicht reines Cyclo-octanon-semicarbazon vom Smp. 167° erhalten. Der unscharfe Sdp. aller dieser Fraktionen ist nicht nur auf die Beimengung geringer Mengen anderer Ketone¹⁾, sondern auch sonstiger ähnlich siedender Zersetzungsprodukte des azelainsauren Thoriums zurückzuführen.

Zur Regenerierung des Cyclo-octanons wurde das Semicarbazon vom Smp. 167—168° mit der dreifachen Menge kryst. Oxalsäure und wenig Wasser 10 Stunden am kochenden Wasserbad erhitzt, mit Äther ausgezogen, die ätherische Lösung mit Sodalösung geschüttelt und dann destilliert. Fast das gesamte Produkt siedet bei 74° (12 mm) und erstarrt krystallinisch. Der Smp. desselben liegt nach Abpressen auf Ton bei ca. 28°.

Oxydation. 5,2 gr Cyclo-octanon aus Semicarbazon vom Smp. 167 bis 168° wurden mit 5,55 gr Chromtrioxyd und 7,2 cm³ konz. Schwefel-

¹⁾ Das Cyclo-hexanon gibt ein leichtlösliches und träge krystallisierendes Semicarbazon, das in der Mutterlauge gelöst bleibt.

säure in wässriger Lösung oxydiert. Nach ca. fünfstündigem Schütteln bei ca. 70° ist die Oxydation beendet. Die auskrystallisierte Dicarbonsäure wurde abfiltriert und aus Wasser umkrystallisiert. Der Smp. der Säure sowie einer Mischprobe mit Korksäure lag bei 139 bis 140°. Die Mutterlauge vom Umkrystallisieren wurde zur Trockne verdampft und der Rückstand aus wenig Wasser umkrystallisiert. Derselbe schmolz bei 135—137°. Auch bei mehrmaligem Ausziehen der chromsalzhaltigen Oxydationsmutterlauge mit Äther konnte ausser Korksäure keine andere Dicarbonsäure isoliert werden.

Auch aus weniger reinem Semicarbazon (Smp. 153—156°) regeneriertes Keton, das nur zum Teil erstarrt, liefert bei der Oxydation mit Chromsäure nur Korksäure.

Isolierung von Cyclo-hexanon bei der Zersetzung von azelainsaurem Thorium.

Die von einer grösseren Reihe von Zersetzungen des azelainsauren Thoriums herrührenden Anteile der Zersetzungsprodukte, die den auf S. 348 erwähnten Fraktionen 1 und 2 entsprechen, wurden bei gewöhnlichem Druck aus einem *Ladenburg*-kolben fraktioniert destilliert und dabei aus 75 gr des angewandten Öles (Sdp. bis 75°, 12 mm) folgende Anteile abgetrennt:

1. 100—140°	9,6 gr
2. 140—155°	6,3 gr
3. 155—160°	4,2 gr
4. 160—170°	8,9 gr
5. 170—180°	10,4 gr
6. 180—190°	12,0 gr

Sämtliche Fraktionen geben beim Schütteln mit Natriumbisulfid einen Niederschlag. Untersucht wurden besonders die Fraktionen 1, 2 und 5, da darin dem Sdp. nach Cyclo-pentanon, Cyclo-hexanon bzw. Cyclo-heptanon enthalten sein könnten. Die Natriumbisulfitverbindungen wurden abgenutzt, mit Äther gewaschen und durch Schütteln mit Natronlauge und Äther zerlegt. Aus jeder der beiden Fraktionen 1 und 2 wurden so etwa 1 gr Öl erhalten.

Aus einem Teil des aus der Fraktion 2 erhaltenen Ketons wurde zunächst das Semicarbazon hergestellt, das nur langsam krystallisiert. Nach dem Umkrystallisieren aus Methylalkohol schmilzt es bei 166° und ist mit dem gleichschmelzenden Cyclo-hexanon-semicarbazon¹⁾ nach der Mischprobe identisch. Ein anderer Teil der gleichen Substanz wurde mit 2 Mol. Benzaldehyd in der zehnfachen Menge Alkohol gelöst und mit einigen Tropfen 10-proz. Natronlauge versetzt²⁾. Nach einigen Stunden wurde die gelbe Lösung in eine Schale gegossen, wonach sich bald reichlich gelbe Nadeln abschieden, die nach dem Umkrystalli-

¹⁾ Zelinsky, B. 30, 1541 (1897).

²⁾ Nach Wallach, Terpene und Campher, 1909, S. 427.

sieren aus Alkohol bei 117° schmelzen und nach der Mischprobe mit dem gleichschmelzenden Dibenzal-cyclo-hexanon identisch sind.

Es wurden dann auch die aus den Fraktionen 1 und 5 über die Bisulfitverbindung isolierten Ketone in der gleichen Weise untersucht. Dabei konnte wieder nur Cyclo-hexanon nachgewiesen werden. Andere Ketone dürften nicht einmal spurenweise vorhanden sein. Insgesamt wurden aus den angewandten 75 gr Öl etwa 3 gr Cyclo-hexanon isoliert.

Zersetzung des azelainsauren Calciums und direkte Isolierung des dabei entstehenden Cyclo-octanons.

300 gr Azelainsäure wurden ins Calciumsalz verwandelt, dieses bei 150° getrocknet und dann in der auf S. 347 beschriebenen Weise zersetzt. Die erhaltenen 133 gr öligler Zersetzungsprodukte wurden durch fraktionierte Destillation in folgende Anteile getrennt:

1.	30— 55°	730 mm	2,0 gr
2.	55— 90°	730 mm	3,5 gr
3.	90—170°	730 mm	4,7 gr
4.	60— 80°	15 mm	8,4 gr
5.	80— 98°	15 mm	13,4 gr
6.	98—140°	15 mm	10,2 gr
7.	140—165°	15 mm	8,7 gr
8.	165—200°	15 mm	14,6 gr
9.	200—230°	15 mm	11,5 gr
		zusammen	77,0 gr

Der Rest besteht aus einem zähen Destillationsrückstand.

Nachdem man sich durch kleine Proben überzeugt hatte, dass die Fraktionen 4 und 5 reichliche Mengen eines Semicarbazons liefern, das in beiden Fällen unscharf um 70° schmilzt, wurde die Gesamtmenge dieser zwei Fraktionen ins Semicarbazon verwandelt, indem man sie mit konz. wässriger Semicarbazid-acetatlösung und etwas Methylalkohol einen Tag schüttelte. Durch Verdunstenlassen des Methylalkohols wurde die Abscheidung des Semicarbazons vervollständig. Zur Auflösung des beigemengten Öls wurde das Gemisch mit Petroläther digeriert, filtriert und gut mit Wasser gewaschen.

Das Semicarbazon wurde in kochendem Methylalkohol gelöst und das nach dem Erkalten Abgeschiedene abfiltriert (Krystalle I)¹⁾ Die Mutterlauge wurde etwas konzentriert und die nach dem Erkalten gewonnenen Krystalle (II) wieder abfiltriert und dieses Verfahren noch dreimal wiederholt (III—V). Schliesslich wurde zur Trockne verdunsten gelassen (Krystalle VI). Fraktion I wurde nochmals aus Methylalkohol umkrystallisiert und die erhaltenen Krystalle Ia weiter zusammen mit dem ähnlich schmelzenden II umkrystallisiert. Dabei erhielt man die Krystalle Ib und durch sukzessives Konzentrieren von deren Mutterlauge die Krystalle I b₁—I b₃. Die Fraktionen Ib und I b₁ wurden zusammen noch zweimal aus Alkohol umkrystalli-

¹⁾ Über die Smp. vergl. untenstehende Tabelle.

siert (Ic und Id), wobei man schliesslich reines Cyclo-octanon-semicarbazon vom Smp. 167—168° erhielt, das bei weiterem Umlösen seinen Smp. nicht mehr ändert und mit dem gleichschmelzenden, übers Thoriumsalz gewonnenen Cyclo-octanon-semicarbazon gemischt, keine Schmelzpunktsdepression gibt.

I. 85—95°	Ia 100—10°	Ib 125—45°	Ic 161—63°	Id 167—68°
II. 105—20°		Ib ₁ 137—41°		
III. 70—80°		Ib ₂ 102—04°		
IV. 65—75°		Ib ₃ 74—77°		
V. 60—65°				
VI. 70—75°				

Oxydation des bei der Zersetzung des azelainsauren Calciums entstehenden Ketongemisches.

Von den im vorigen Abschnitte beschriebenen Semicarbazonen wurden alle unter 80° schmelzenden Anteile (= 16,2 gr) durch stundenlanges Erhitzen mit konz. Oxalsäurelösung am Wasserbade gespalten und das regenerierte Keton nach Aufnehmen in Äther und Schütteln mit Natronlauge destilliert, wobei man folgende Fraktionen abtrennte:

1. 60— 68° (14 mm)
2. 68— 75° (14 „)
3. 75— 83° (14 „)
4. 83— 90° (14 „)
5. 90—105° (14 „)

Die Fraktionen 1 und 2 wurden zusammen nochmals bei gewöhnlichem Druck destilliert und der bei 170—175° siedende Hauptanteil abgesondert. Auf eine Analyse dieser unscharf siedenden Öle wurde verzichtet, da schon frühere Bearbeiter dieses Gebietes angeben, dass die Analysenwerte verschiedener Fraktionen ungefähr dem Cyclo-octanon entsprechen. Zur vorläufigen Orientierung wurden die Konstanten bestimmt: $d_4^{19} = 0,8837$, $n_D^{19} = 1,4397$.

Die Fraktionen 1—2 und die 3—5 wurden für sich mit Chromsäure oxydiert. Da sich das dabei erhaltene Resultat nur dadurch unterscheidet, dass neben der Korksäure im ersteren Falle mehr Adipinsäure als im zweiten zu erhalten war, so sei hier der Arbeitsgang beim Oxydieren und Aufarbeiten nur einmal beschrieben.

3,5 gr Keton wurden, wie oben S. 349 beim Cyclo-octanon beschrieben ist, mit 3,7 gr Chromtrioxyd in wässriger Lösung in Gegenwart von Schwefelsäure oxydiert. Aus der grünen Oxydationslösung wurde unangegriffenes Keton mit Wasserdampf abgeblasen und aus dem Destillat durch Übersättigen mit Ammoniumsulfat und Ausziehen mit Äther regeneriert. Die Oxydationslösung wurde auf dem Wasserbad konzentriert, dann ebenfalls mit Ammoniumsulfat übersättigt und mit Äther erschöpfend ausgezogen. Nach Abdampfen des Äthers erstarrte der Rückstand zu einem mit Öl durchtränkten Krystallkuchen. Das ölige Produkt konnte durch Digerieren mit Benzol in der Kälte in Lösung gebracht werden und wurde von den Krystallen

abfiltriert. Nach dem Verdunsten des Benzols wurde aus dem auch bei längerem Stehen nicht krystallisierenden Produkt versucht, ein Semicarbazon herzustellen. Da es aber nicht gelang, ein solches zu erhalten, so ist darin die Anwesenheit von Ketosäuren ausgeschlossen. Es liegen vielmehr dem Geruch nach aliphatische Fettsäuren vor, entstanden durch Abbau des Methyl-heptyl-ketons. Die Hauptmenge des Oxydationsproduktes, das in kaltem Benzol unlöslich war, wurde aus Wasser fraktioniert krystallisiert. Über die Arbeitsweise gibt folgende tabellarische Zusammenstellung eine Übersicht:

Aus Wasser umkrystallisiert:				
Abgeschiedenes v. Smp. 137-38° nochmals aus Wasser umkrystallisiert:		Erste Mutterlauge sukzessive konzentriert:		
Abgeschiedenes Smp. 140° (Korksäure)	Aus Mutterlauge	1. Kryst. Smp. 129—33° Aus Wasser umkryst. Smp. 140° (Korksäure)	2. Kryst. Smp. 134—38° Aus Wasser zweimal umkryst. Smp. 147° (Adipinsäure)	3. Kryst. Smp. 144—46° Aus Wasser umkryst. Smp. 147° (Adipinsäure)
	Smp. 120—25° (Gemisch)			

Die erhaltene Korksäure und Adipinsäure wurden durch Mischproben identifiziert.

Trennung des beim Zersetzen des azelainsauren Calciums entstandenen Ketongemisches mit Natriumbisulfit.

Bei einer zweiten Versuchsreihe wurden die bis 120° (12 mm) siedenden Anteile der Zersetzungsprodukte des azelainsauren Calciums mit gesättigter Natriumbisulfitlösung 24 Stunden geschüttelt, der reichlich entstandene Niederschlag abfiltriert und mit Äther gut gewaschen. Aus der Mutterlauge wurden die nicht mit Bisulfit reagierenden Ketone durch Abtrennen der ätherischen Lösung im Scheidetrichter und Waschen derselben mit Natronlauge isoliert (vgl. unten b).

Die mit Bisulfit reagierenden Ketonanteile wurden durch Schüttele der Bisulfitverbindung mit Natronlauge und Äther regeneriert.

a) Ketone aus der Bisulfitverbindung.

Dieselben wurden einer mehrmaligen fraktionierten Destillation aus einem *Ladenburg*-kolben bei gewöhnlichem Druck unterzogen. Aus dem Destillate, das zwischen 150—200° siedet, wurden die tieferen (bis 160°) und die höheren, über 180° siedenden Anteile getrennt untersucht. Aus den tiefsiedenden Anteilen entsteht durch Kondensation mit Benzaldehyd Dibenzal-cyclo-hexanon, das in Form schwach gelber Nadelchen ausfällt und nach dem Umkrystallisieren aus Methylalkohol

bei 117° schmilzt. Die Mischprobe mit einem Präparate aus Cyclohexanon liegt bei der gleichen Temperatur.

Aus der höchsten Fraktion sowie auch aus den Zwischenfraktionen kann ein anderes Keton isoliert werden. Dessen Trennung vom Cyclohexanon gelingt auch ausgehend vom Gemisch beider in einfacher Weise dadurch, dass das Semicarbazon des Cyclohexanons träge krystallisiert und in der Mutterlauge des anderen bleibt. Es wurde so durch Umkrystallisieren aus Methylalkohol ein bei 119° schmelzendes Semicarbazon erhalten, dessen Smp. bei weiterem Umlösen nicht mehr geändert wird.

2,354 mgr Subst. gaben 5,190 mgr CO₂ und 2,26 mgr H₂O

C ₁₀ H ₂₁ ON ₃	Ber. C 60,24	H 10,64%
	Gef. „ 60,16	„ 10,74%

Zum Vergleich mit diesem Semicarbazon, das auf das Vorliegen von Methylheptylketon hindeutet, wurde letzteres Keton synthetisch hergestellt. Hexylacetessigester wurde durch Kochen mit der doppelten Gewichtsmenge Bariumhydroxyd, der fünffachen Menge Alkohol und der fünfzehnfachen Menge Wasser zerlegt¹⁾ und aus dem erhaltenen Keton vom Sdp. ca. 77° (12 mm) das Semicarbazon hergestellt. Dieses schmilzt nach dem Umkrystallisieren aus Methylalkohol bei 119° und gibt mit obigem Produkte gemischt keine Schmelzpunkt-Depression.

Das aus Azelainsäure erhaltene Semicarbazon vom Smp. 119° wurde durch Erhitzen mit konz. Oxalsäurelösung gespalten und das regenerierte Keton untersucht. Es weist folgende Konstanten auf:

Sdp. 75—77° (12) $d_4^{22} = 0,8188$ $n_D^{22} = 1,4175$

M_D ber. für C₉H₁₈O = 43,77; gef. 43,71

b) Ketone, die nicht mit Bisulfit reagieren.

Diese wurden im Vakuum destilliert und die bei 80—95° (12 mm) und 95—110° (12 mm) siedenden Anteile getrennt ins Semicarbazon übergeführt. Das erstere, das die Hauptmenge des Gesamtketons darstellt, liefert ein Semicarbazon, das schon nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Methylalkohol bei 167° schmilzt und nach der Mischprobe mit dem gleichschmelzenden Cyclooctanonsemicarbazon identisch ist.

Die höher siedende Fraktion gibt ein unscharf schmelzendes Semicarbazon, das nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Methylalkohol bis zu einem Smp. von 155—157° gebracht werden konnte. Eine Mischprobe mit Cyclooctanonsemicarbazon schmilzt unter 135°. Da die Menge zur weiteren Reinigung nicht ausreichte, wurde es zur Orientierung analysiert.

¹⁾ Blaise und Luttringer, Bl. [3] 33, 827 (1905) arbeiteten mit 30-proz. alkoholischem Kaliumhydroxyd.

3,510 mgr Subst. gaben 7,740 mgr CO₂ und 2,97 mgr H₂O

C ₉ H ₁₇ ON ₃	Ber. C	59,0	H	9,3%
C ₁₀ H ₁₉ ON ₃	„ „	60,9	„	9,6%
C ₁₀ H ₂₁ ON ₃	„ „	60,3	„	10,6%
Gef. „	„	60,16	„	9,47%

Über die Zersetzung verschiedener Metallsalze der Azelainsäure.

Cerosalz. Das aus 100 gr Azelainsäure in der auf S. 347 beschriebenen Weise hergestellte Salz wurde zersetzt und die neutralen Anteile (= 36 gr) fraktioniert destilliert, wobei folgende Fraktionen abgedestilliert wurden:

I.	Unter 81°	(12 mm)	3,2 gr
II.	81—95°	(12 „)	8,5 gr
III.	95—130°	(12 „)	1,5 gr

Der Rest besteht aus einem hochsiedenden Gemisch.

Je 1 gr jeder Fraktion wurde mit Semicarbazidlösung und Methylalkohol geschüttelt. Die entstandenen Semicarbazone haben folgende Smp.

Aus I 155—60°, aus II 165—66°, aus III 165—66°

Die vereinigten Mutterlaugen von I und II wurden nach und nach konzentriert und daraus noch folgende Präparate gewonnen:

1. Smp. 146°, 2. Smp. 115—35°, 3. Smp. 95—115°, 4. Smp. 60—70°

Die Gesamtausbeute an Cyclo-octanon beträgt ca. 10%.

Zirkonsalz. Beim Verarbeiten von aus 30 gr Azelainsäure hergestelltem Zirkonsalz wurden folgende Fraktionen herausdestilliert:

1.	bis 70°	(12 mm)	0,7 gr
2.	70—80°	(12 „)	0,5 gr
3.	80—110°	(12 „)	0,4 gr

Es konnte aus allen Fraktionen neben ziemlich viel Öl festes Semicarbazon erhalten werden. Diese Präparate schmelzen alle nach einmaligem Umkrystallisieren aus Methylalkohol bei ca. 155° und nach noch zweimaligem Umkrystallisieren konnte der Smp. auf 166° gebracht werden. Die erzielte Ausbeute an Cyclo-octanon ist weniger als 2%.

Bleisalz. Das aus 30 gr Azelainsäure hergestellte Bleisalz lieferte die oben beim Zirkonsalz beschriebenen Fraktionen in gleichem Mengenverhältnis. Auch die daraus gewonnenen Semicarbazone besitzen den gleichen Smp. nach analoger Reinigung. Die Ausbeute an Cyclo-octanon beträgt daher höchstens 2%.

Zürich, Chemisches Institut der Eidgen. Techn. Hochschule und Genf, Laboratorium der Firma *M. Naef & Cie.*

Gleichgewicht von Milchsäure und Milchsäure-anhydrid in Handelsmilchsäure

von R. Eder und F. Kutter.

(13. II. 26.)

Die Frage des Gehaltes der Handelsmilchsäure an anhydrierter Säure¹⁾ wird in der Literatur sehr wenig berührt.

Die erste Angabe macht *J. Wislicenus*²⁾, welcher findet, dass der Anhydridgehalt in Milchsäure mit dem Alter zunimmt. Jedoch muss aus den angegebenen Zahlen geschlossen werden, dass das untersuchte Präparat über Schwefelsäure aufbewahrt wurde, indem der Wassergehalt bald Null wird. Dadurch erklärt sich auch das Auftreten des Laktids.

In einer neuesten veröffentlichten Arbeit versuchten *R. Dietzel* und *R. Krug*³⁾, das Gleichgewicht zwischen der Milchsäure und ihren Anhydriden in wässriger Lösung auf optischem Wege festzustellen. Sie kamen zum Ergebnis, dass bereits in Milchsäurelösungen, deren Konzentration die Normalität übersteigt, eine langsame Anhydrierung eintritt. Ferner ergaben die Versuche, dass die Milchsäure einerseits und ihre Anhydride andererseits typische spektrale Unterschiede aufweisen. Weitere Schlussfolgerungen ihrer Arbeiten müssen noch abgewartet werden.

Die einzige Angabe über das zahlenmässige Verhältnis von Anhydrid und Milchsäure in Handelsmilchsäure findet sich bei *Ullmann*⁴⁾. Er schreibt:

„Sehr störend ist die regelmässig stattfindende Anhydridbildung, die umso stärker ist, je konzentrierter die Säure und je länger die Lagerung ist. In starker Verdünnung z. B. beim Gebrauch in den Lederfabriken, zerfällt das Anhydrid wieder, sodass demnach der Säuregehalt nur scheinbar verringert war. Eine 50-proz. Säure soll höchstens 1,5% bis 1,8%, eine 80-proz. Säure 3%—4% Anhydrid enthalten, nicht aber 15%, wie es bisweilen bei lang dauerndem Einkochen oder bei sehr langer Lagerung der hochprozentigen Säure vorkommt.“

Dass der Gehalt an anhydrierter Säure in frisch hergestellter Handelsmilchsäure relativ gering ist, beweisen uns folgende Angaben aus der Technik⁵⁾.

¹⁾ Wir verstehen dabei in den nachfolgenden Untersuchungen unter diesem Ausdruck stets nur das Milchsäure-anhydrierungsprodukt der Formel:



²⁾ A. 164, 181 (1872).

³⁾ B. 58, 1307 (1925).

⁴⁾ Enzyklopädie der technischen Chemie VIII 135 (1920).

⁵⁾ Privatmitteilung der *Byk-Guldenwerke*.

	Gesamtsäuregehalt	Anhydridgehalt
Technische Milchsäure	50%	ca. 1%
Chem. reine Milchsäure	80%	„ 4—5%
„ „ „	90%	„ 8—12%
„ „ „	100%	„ 22—30%

Wie ersichtlich, ist der Anhydridgehalt auch bei frischer Milchsäure bei höheren Konzentrationen grösser als bei niederen. Ferner steht fest, dass bei längerem Lagern eine starke Zunahme des Anhydridgehaltes erfolgt, z. B. stieg dieser in 3 verschiedenen Mustern von Pharmacopöe-säuren (ca. 90-proz.) bei 1½ jähriger Lagerung:

I	von 12,5% auf 19,4%
II	von 10,3% auf 20,1%
III	von 8,3% auf 16,8%

*Besson*¹⁾ erhielt bei der Analyse eines Milchsäuremusters der Firma *Merck* folgende Werte:

	Freie S.	Anhydr. S.	Total S.
Februar 1910	74,75	15,25	90,00%
Januar 1911	77,22	12,60	89,82%

Nach diesem Befunde würde sich ein Teil des Anhydrids in dieser konzentrierten Säure wieder allmählich in freie Säure verwandelt haben. *Besson* fand ferner, dass sich auch beim Eindampfen einer verdünnten Milchsäurelösung von 18,0% auf 84,8% eine Anhydridmenge von 6,39% bildet. Nach *Besson* ist die Gefahr der Anhydridbildung bei der fabrikmässigen Herstellung der Milchsäure noch grösser.

Nach den vorliegenden Literaturangaben ist also die Anhydridbildung von der Konzentration und von dem Alter der Säure abhängig. Wir stellten daher nach diesen beiden Richtungen hin einige neue Versuche an.

Aus Untersuchungen von Milchsäuremustern verschiedener Provenienz und verschiedenen Alters konnte kein Schluss gezogen werden.

Zum Studium des Gleichgewichtes von freier und anhydrierter Säure in seiner Abhängigkeit von der Konzentration haben wir Muster reinsten Milchsäure der *Byk-Guldenwerke* von einem Totalsäuregehalt von 100%, 90%, 80% und 50% untersucht. Dabei war die 50-proz. Säure am Darstellungstag der übrigen Säuren aus der 80-proz. durch Verdünnen hergestellt worden.

Wir haben diese 4 Säuren erstmals 45 Tage nach der Darstellung und dann in Intervallen von je 60 Tagen untersucht. Die Analysen der Muster wurden nach der von *Klapproth* bei *Lunge-Berl* (Chemisch-technische Untersuchungsmethoden) angegebenen Methode ausgeführt. Es wurden stets Doppelbestimmungen gemacht, indem 5 cm³ Säure in einem Masskolben von 50 cm³ Inhalt abgewogen, mit Wasser bis zur Marke verdünnt und je 20 cm³ mit n.Natronlauge und 0,5-n. Schwefelsäure titriert wurden.

¹⁾ Ch. Z. 35, 26 (1911).

In den nachfolgenden Tabellen gibt:

Kolonne I. die Analysenummern. (No.)

Kolonne II. das Alter der Milchsäure in Tagen. (Alter)

Kolonne III. das ungefähre spezifische Gewicht, berechnet aus dem Gewicht der 5 cm³ abgemessener Milchsäure. (d)

Kolonne IV. den gefundenen Gehalt an freier Milchsäure in %. (Fr. S.)

Kolonne V. den gefundenen Gehalt an anhydrierter Milchsäure in %, als Milchsäure berechnet. 1 Milchsäure-anhydrid = 2 Milchsäure. (Ah. S.)

Kolonne VI. den gefundenen Totsäuregehalt in %, als Milchsäure berechnet. (Tot. S.)

Kolonne VII. das prozentuale Verhältnis von gefundener freier zu anhydrierter Milchsäure (Fr. S.: % Ah. S.), welches zur Aufzeichnung der Kurven benutzt wurde.

No.	Alter	d	Fr. S.	Ah. S.	Tot. S.	% Fr. S.: % Ah. S.
ca. 100-proz. Säure.						
a)	45	1,2198	52,87	49,21	102,08	51,80 : 48,20
b)	105	1,2144	40,13	61,95	102,08	40,45 : 59,55
c)	165	1,1869	39,25	63,18	102,43	38,35 : 61,65
ca. 90-proz. Säure.						
d)	45	1,2001	59,10	32,40	91,50	64,60 : 35,40
e)	105	1,1914	57,49	34,00	91,49	62,85 : 37,15
f)	165	1,2026	57,92	33,49	91,41	63,35 : 36,65
ca. 80-proz. Säure.						
g)	45	1,1782	62,75	18,87	81,62	76,80 : 23,20
h)	105	1,1620	62,00	20,06	82,06	75,60 : 24,40
i)	165	1,1603	62,27	19,61	81,88	76,00 : 24,00
ca. 50-proz. Säure.						
k)	45	1,1106	46,80	4,86	51,66	90,55 : 9,45
l)	105	1,1100	48,49	3,16	51,65	93,85 : 6,15
m)	165	1,1107	49,14	2,79	51,93	94,50 : 5,50

Diese Versuche bestätigen die bereits bekannte Tatsache, dass der Anhydridgehalt eine Funktion der Säurekonzentration ist und sich beim Aufbewahren eventuell ändern kann.

Zur Verfolgung des Milchsäure-Milchsäureanhydrid-Gleichgewichtes beim Verdünnen mit Wasser stellten wir aus chemisch reinen Handelsmilchsäuren mit variierenden Anhydridgehalten folgende Konzentrationen her:

Aus 100-proz. = 80%	(Versuchsreihe A)
„ 90-proz. = 80%	(„ B)
„ 100-proz. = 50%	(„ C)
„ 90-proz. = 50%	(„ D)
„ 80-proz. = 50%	(„ E)
„ 100-proz. = 20%	(„ F)
„ 90-proz. = 20%	(„ G)
„ 80-proz. = 20%	(„ H)
„ 50-proz. = 20%	(„ J)

Sämtliche Muster wurden in braunen Glasflaschen mit eingeschlif-
fenen Stopfen bei Zimmertemperatur aufbewahrt.

In folgenden Tabellen geben wir in der ersten Horizontalreihe die Gehalte an freier und anhydrierter Säure, wie sie sich aus den ursprünglichen, zur Verdünnung gelangenden Säuren berechnen. Dann folgen die neuen Analysenresultate, welche die Mittelwerte von je 2 Titrationsen sind. Die zweite Kolonne gibt das Alter der Säure in Tagen vom Momente der Verdünnung an.

Versuchsreihe A

58,0 gr Milchsäure mit einem Gehalt von 47,0% freier und 55,1% anhydrierter Säure wurden mit 15 gr Wasser verdünnt.

No.	Alter	d	Fr. S.	Ah. S.	Tot. S.	% Fr. S. : % Ah. S.
			37,3	43,8	81,1	46,0 : 54,0
1)	1/24	1,1612	36,5	44,5	81,0	45,1 : 54,9
2)	1	1,1624	38,5	42,5	81,0	47,5 : 52,5
3)	4	1,1570	41,6	39,5	81,1	51,3 : 48,7
4)	11	1,1638	47,0	34,2	81,2	57,9 : 42,1
5)	30	1,1576	55,4	25,7	81,1	68,4 : 31,6
6)	60	1,1609	60,5	20,6	81,1	74,6 : 25,4
7)	100	1,1673	63,0	18,0	81,0	77,8 : 22,2

Versuchsreihe B

57,1 gr Milchsäure mit einem Gehalt von 58,2% freier und 33,3% anhydrierter Säure wurden mit 6,9 gr Wasser verdünnt.

No.	Alter	d	Fr. S.	Ah. S.	Tot. S.	% Fr. S. : % Ah. S.
			51,8	29,6	81,4	63,6 : 36,4
8)	1/24	1,1552	51,7	29,6	81,3	63,6 : 36,4
9)	1	1,1640	52,5	28,8	81,3	64,6 : 35,4
10)	4	1,1569	53,7	27,5	81,2	66,2 : 33,8
11)	11	1,1561	56,2	25,2	81,4	69,0 : 31,0
12)	30	1,1576	59,7	21,6	81,3	73,4 : 26,6
13)	60	1,1600	62,4	18,6	81,0	77,0 : 23,0
14)	100	1,1581	63,3	18,0	81,3	77,9 : 22,1

Versuchsreihe C

52,6 gr Milchsäure mit einem Gehalt von 47,8% freier und 54,3% anhydrierter Säure wurden mit 52,7 gr Wasser verdünnt.

No.	Alter	d	Fr. S.	Ah. S.	Tot. S.	% Fr. S. : % Ah. S.
			23,9	27,1	51,0	45,9 : 54,1
15)	1/24	1,1027	23,5	27,5	51,0	46,1 : 53,9
16)	1	1,1038	25,3	25,8	51,1	50,4 : 49,6
17)	4	1,1054	29,2	21,8	51,0	57,2 : 42,8
18)	11	1,1099	34,7	16,6	51,3	67,6 : 32,4
19)	30	1,1041	41,9	9,5	51,4	81,6 : 18,4
20)	60	1,1047	46,7	4,6	51,3	91,0 : 9,0
21)	100	1,1087	47,7	3,6	51,3	93,0 : 7,0

Versuchsreihe D

51,7 gr Milchsäure mit einem Gehalt von 58,6% freier und 32,9% anhydrierter Säure wurden mit 40,6 gr Wasser verdünnt.

No.	Alter	d	Fr. S.	Ah. S.	Tot. S.	% Fr. S. : % Ah. S.
			33,2	18,8	52,0	63,4 : 36,6
22)	1/24	1,1061	33,9	18,4	52,3	64,8 : 35,2
23)	1	1,1024	34,7	17,6	52,3	66,3 : 33,7
24)	4	1,1032	36,7	15,2	51,9	70,7 : 29,3
25)	11	1,1047	39,9	12,4	52,3	76,3 : 23,7
26)	30	1,1050	44,6	7,6	52,2	85,4 : 14,6
27)	60	1,1052	48,1	3,9	52,0	92,5 : 7,5
28)	100	1,1108	48,9	3,6	52,5	93,2 : 6,8

Versuchsreihe E

60,7 gr Milchsäure mit einem Gehalt von 62,4% freier und 19,4% anhydrierter Säure wurden mit 36,3 gr Wasser verdünnt.

No.	Alter	d	Fr. S.	Ah. S.	Tot. S.	% Fr. S. : % Ah. S.
			39,0 ₅	12,1 ₅	51,2	76,2 : 23,8
29)	1/24	1,1008	39,1	12,1	51,2	76,3 : 23,7
30)	1	1,1018	39,4	11,9	51,3	76,8 : 23,2
31)	4	1,1086	40,3	11,3	51,6	78,1 : 21,9
32)	11	1,1046	43,2	8,5	51,7	83,6 : 16,4
33)	30	1,1020	45,8	5,5	51,3	89,3 : 10,7
34)	60	1,1047	48,4	3,1	51,5	94,0 : 6,0
35)	100	1,1058	48,2	3,4	51,6	93,4 : 6,6

Versuchsreihe F

80,0 gr Milchsäure mit einem Gehalt von 41,2% freier und 60,9% anhydrierter Säure wurden mit 20,0 gr Wasser verdünnt.

No.	Alter	d	Fr. S.	Ah. S.	Tot. S.	% Fr. S. : % Ah. S.
			8,3	12,2	20,5	40,5 : 59,5
36)	1/24	1,0382	8,2	12,4	20,6	39,8 : 60,2
37)	1	1,0369	8,9	11,5	20,4	43,6 : 56,4
38)	4	1,0371	10,9	9,6	20,5	53,2 : 46,8
39)	11	1,0416	13,7	6,9	20,6	66,5 : 33,5
40)	30	1,0374	18,2	2,4	20,6	88,4 : 11,6
41)	60	1,0406	19,5	1,1	20,6	94,6 : 5,4
42)	100	1,0377	20,1	0,5	20,6	97,6 : 2,4

Versuchsreihe G

22,0 gr Milchsäure mit einem Gehalt von 57,5% freier und 34,0% anhydrierter Säure wurden mit 76,0 gr Wasser verdünnt.

No.	Alter	d	Fr. S.	Ah. S.	Tot. S.	% Fr. S.: % Ah. S.
			12,9	7,7	20,6	62,6 : 37,4
43)	1/24	1,0406	12,5	8,3	20,8	60,1 : 39,9
44)	1	1,0409	13,2	7,3	20,5	64,4 : 35,6
45)	4	1,0422	14,2	6,3	20,5	69,3 : 30,7
46)	11	1,0417	16,3	4,3	20,6	79,1 : 20,9
47)	30	1,0378	18,6	2,2	20,8	89,4 : 10,6
48)	60	1,0408	20,0	0,8	20,8	96,2 : 3,8
49)	100	1,0376	20,2 ₅	0,4 ₅	20,7	97,8 : 2,2

Versuchsreihe H

25,0 gr Milchsäure mit einem Gehalt von 62,0% freier und 20,0% anhydrierter Säure wurden mit 25,0 gr Wasser verdünnt.

No.	Alter	d	Fr. S.	Ah. S.	Tot. S.	% Fr. S.: % Ah. S.
			15,5	5,0	20,5	75,6 : 24,4
50)	1/24	1,0403	15,0	5,5	20,5	73,2 : 26,8
51)	1	1,0392	15,6	4,8	20,4	76,4 : 23,6
52)	4	1,0413	16,4	4,0	20,4	80,4 : 19,6
53)	11	1,0419	17,4	3,0	20,4	85,3 : 14,7
54)	30	1,0383	19,3	1,2	20,5	94,1 : 5,9
55)	60	1,0366	19,6	0,9	20,5	95,6 : 4,4
56)	100	1,0371	20,0	0,4	20,4	98,0 : 2,0

Versuchsreihe J

50,0 gr Milchsäure mit einem Gehalt von 48,5% freier und 3,1% anhydrierter Säure wurden mit 50,0 gr Wasser verdünnt.

No.	Alter	d	Fr. S.	Ah. S.	Tot. S.	% Fr. S.: % Ah. S.
			24,1	1,5	25,6	94,2 : 5,8
57)	1/24	1,0529	—	—	—	— —
58)	1	1,0517	23,5	2,0	25,5	92,2 : 7,8
59)	4	1,0540	23,6	1,9	25,5	92,6 : 7,4
60)	11	1,0554	23,8	1,7	25,5	93,4 : 6,6
61)	30	1,0502	24,5	1,0	25,5	96,1 : 3,9
62)	60	1,0515	24,6	0,9	25,5	96,5 : 3,5
63)	100	1,0510	25,0 ₅	0,3 ₅	25,4	98,6 : 1,4

Die Ergebnisse vorstehender Versuchsreihen hinsichtlich Veränderung des Milchsäure—Milchsäure-anhydrid-Verhältnisses beim Auf-

bewahren der verdünnten Handelsmilchsäuren sind in nachfolgenden Kurven graphisch dargestellt.

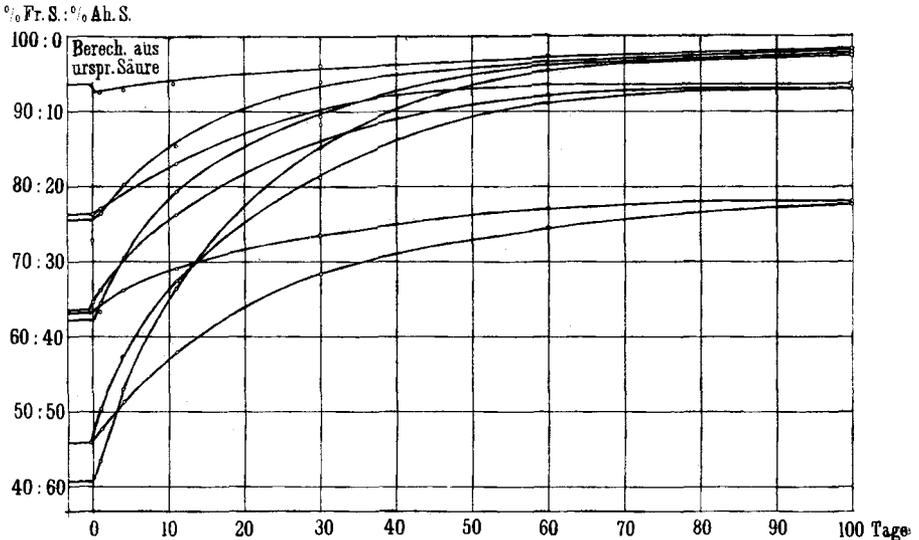


Fig. 1

Um die Abhängigkeit des Anhydridgehaltes von der Temperatur zu ermitteln, wurde eine ca. 50-proz. Säure mit einem Gehalt von 48,8% freier und 3,5% anhydrierter Säure in zugeschmolzenen Glasröhren 1 Stunde ins siedende Chloroform- bzw. Tetrachlorkohlenstoff- bzw. Wasserbad gestellt. Die darauffolgenden Analysen ergaben folgende Werte:

Temp.	Fr. S.	Ah. S.	Tot. S.
59°	48,5	3,6	52,1
75°	48,6	3,6	52,2
98°	48,8	3,6	52,4

Es zeigte sich also, dass Einwirkung höherer Temperatur (unter Vermeidung einer Konzentrationsänderung) das Verhältnis von freier zu anhydrierter Milchsäure bei dem untersuchten Muster nicht mehr änderte.

Darauf hin wurde eine 100-proz. Milchsäure auf 50% verdünnt. Von dieser frisch hergestellten Verdünnung wurden je ca. 5 gr in zugeschmolzenen Glasröhren eine bestimmte Zeit im siedenden Wasserbad erhitzt und nach dem Abkühlen sogleich analysiert.

Es wurden folgende Werte erhalten:

Dauer der Erhitzung in Stunden	Fr. S. %	Ab. S. %	Tot. S. %	% Fr.S. : % Ab.S.
0	16,4	32,4	48,8	33,6 : 66,4
1/4	20,6	28,2	48,8	42,2 : 57,8
1/2	24,2	24,8	49,0	49,4 : 50,6
1	28,4	20,0	48,4	58,6 : 41,4
3	37,5	11,2	48,7	76,9 : 23,1
6	42,3	6,2	48,5	87,2 : 12,8
12	44,9	3,6	48,5	92,5 : 7,5
24	44,9	3,6	48,5	92,5 : 7,5

Aus der Versuchsreihe ergibt sich, dass in einer 50-proz. Säure mit einem anfänglichen Anhydridgehalt von 32,4% beim Erhitzen das Verhältnis von freier zu anhydrierter Säure sich mit der Dauer des Erhitzens ändert (vgl. nachstehende graphische Darstellung). Diese Änderung erfolgt in gleichem Sinne wie in der Versuchsreihe C bei gewöhnlicher Temperatur, nur in relativ viel kürzerer Zeit.

%Fr.S.:%Ah.S.

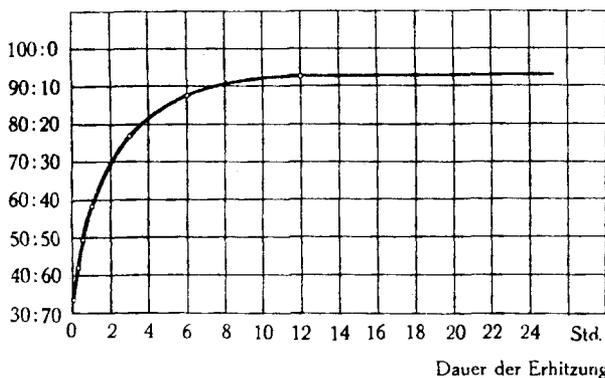


Fig. 2

Die Ergebnisse dieser verschiedenen Versuche sind eindeutig und lassen sich wie folgt zusammenfassen.

1. Wird Handelsmilchsäure mässig verdünnt, so verschiebt sich das vor der Verdünnung bestehende Verhältnis von Milchsäure zu anhydrierter Säure nicht momentan. (Bei einigen Verdünnungen stimmen in den vorstehenden Versuchsreihen A-J die berechneten Werte mit den 1 Stunde nach Herstellung der Verdünnung gefundenen nicht genau überein. Wir glauben aber, die kleinen Differenzen nicht etwa in dem Sinne interpretieren zu müssen, dass gleich nach der Verdünnung Anhydridbildung erfolgt wäre (nach dem weiteren Verlauf der Kurven ist das höchst unwahrscheinlich), sondern sind

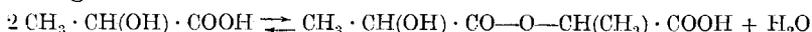
der Meinung, dass diese Differenzen auf Ungenauigkeiten der angewandten Analysenmethode beruhen).

2. Verfolgt man titrimetrisch in Verdünnungen von Handelsmilchsäure verschiedener Konzentration das Verhältnis von freier Milchsäure zu Milchsäure-anhydrid während des Aufbewahrens bei Zimmertemperatur, so zeigt sich, dass dieses Verhältnis sich verschiebt.

Es ist vorauszusehen, dass durch die Verdünnung die anhydrierte Säure einer Verseifung unterliegt, und sich das Gleichgewicht zugunsten eines höhern Gehaltes an freier Säure verschiebt.

Die Versuche haben uns gezeigt, dass die Verschiebung zuerst relativ rasch verläuft und sich dann immer mehr verlangsamt. Nach 20 Tagen ging bei den von uns gewählten Verdünnungen der Anhydridgehalt um mindestens die Hälfte zurück.

Es gilt das Gesetz der Massenwirkung, entsprechend folgender Gleichung:



Durch eine Vergrößerung der Konzentration des Wassers muss zur Erhaltung des Gleichgewichtszustandes die Konzentration der Milchsäure auf Kosten des Anhydrids vergrößert werden. Mit zunehmender Verschiebung des Gleichgewichtes zugunsten der linken Seite, nimmt die Konzentration des Wassers und damit die Geschwindigkeit der Verseifung ab.

3. Die Versuche sprechen dafür, dass es für jede Milchsäurekonzentration einen Gleichgewichtszustand von freier Milchsäure zu anhydrierter Säure gibt. Milchsäurelösungen von gleichem Gesamt-säuregehalt, aber anfänglich ganz verschiedenen Anhydridgehalten, stellen sich allmählich auf dieses Gleichgewicht ein. Nach unsern Versuchen liegen die Gleichgewichtszustände ungefähr folgendermassen:

Gesamtsäuregehalt (Berechnet als Milchsäure)	Gleichgewicht von Freier Säure : Anhydr. Säure (Berechnet als Milchsäure)
ca. 80%	ca. 62% : ca. 18%
ca. 50%	ca. 46,5% : ca. 3,5%
ca. 20%	ca. 19,6% : ca. 0,4%

4. Bei Zimmertemperatur wird der Gleichgewichtszustand nach unsern Versuchen erst in etwa 100 Tagen erreicht. Bei 100° stellt sich dieser Gleichgewichtszustand schon in ca. 12 Stunden ein.

5. Ist dieser Gleichgewichtszustand erreicht, so ändert auch eine höhere Temperatur das Verhältnis von freier zu anhydrierter Milchsäure nicht mehr, sofern eine Konzentrationsänderung durch Verdampfen vermieden wird.

Wird hingegen eine wässrige Milchsäurelösung eingedampft, so können mit dem Wasser auch noch kleinere oder grössere Mengen Konstitutionswasser aus der Milchsäure entweichen, je nachdem im Vakuum oder bei gewöhnlichem Druck gearbeitet wird. So kann es vorkommen, dass ein höherer Anhydridgehalt entsteht, als dem Gleichgewicht entspricht. (Bei einer solchen Säure geht dann beim Aufbewahren der Anhydridgehalt zurück.) Andererseits kann bei einer im Vakuum eingedampften hochprozentigen Säure der Anhydridgehalt geringer sein als dem Gleichgewicht entspricht, wenn die Erhitzung nicht genügt hat, um das Gleichgewicht einzustellen. (Bei einer solchen Säure steigt dann beim Aufbewahren der Anhydridgehalt.)

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

Über die Baumwoll-affinität von Derivaten des Dehydro-thiotoluidins und Primulins

(V. Mitteilung über Färbvorgänge)

von Paul Ruggli und Sal. Max Pestalozzi.

(15. II. 26.)

Unter Baumwoll-affinität verstehen wir bekanntlich die besonders bei Farbstoffen beobachtete Fähigkeit, aus wässriger Lösung auf die Baumwolle „aufzuziehen“. Wesentlich ist hierbei, dass sich der Farbstoff auf der Baumwollfaser anreichert, und dass er mit einer gewissen, wenn auch bisweilen mässigen Echtheit auf ihr haften bleibt. Es handelt sich hierbei um eine Adsorptionserscheinung.

Es ist nun unser Ziel, nähere *Beziehungen zwischen Baumwoll-affinität und chemischer Konstitution* zu suchen, wobei wir nicht nur Farbstoffe, sondern auch farblose Verbindungen hinsichtlich ihres Anreicherungsvermögens auf Baumwolle in den Kreis unserer Betrachtungen ziehen. Die Frage, ob solche Beziehungen direkter oder indirekter Natur sind, soll dabei zunächst zurückgestellt werden; wir kommen weiter unten darauf zurück.

Von den bisher bekannten Beziehungen dieser Art sei folgendes kurz zusammengefasst:

Gute Baumwollaffinität finden wir bei den „substantiven“ Disazofarbstoffen, welche sich vom Benzidin, gewissen Substitutionsprodukten (Substituenten in Orthostellung zu den Aminogruppen) und einigen analog gebauten Substanzen sowie von gewissen Diaminen der Naphtalin- und Benzolreihe ableiten, deren Eigenschaften an anderer Stelle näher diskutiert werden sollen.

Während diese Farbstoffe dem Typus $A_1 \leftarrow B \rightarrow A_2$ entsprechen, wobei B ein geeignetes Diamin darstellt, haben andererseits die sogenannten sekundären Dis- (oder

Poly-) Azofarbstoffe des Typus $A_1 \rightarrow A_2 \rightarrow A_3$ keine brauchbare direkte Baumwollaffinität¹⁾. Wohl aber tritt eine solche wieder auf, wenn man als Kupplungskomponente die sogenannte J-Säure (Iso-gamma-säure, 2-Amino-5-naphtol-7-sulfosäure) verwendet. Diese interessante Säure hat einen spezifisch günstigen Einfluss auf die Baumwollaffinität, namentlich wenn man sie als Schlusskomponente verwendet²⁾, während sie für sich allein (als Natriumsalz) kaum merklich aufzieht³⁾. Hinsichtlich der Erklärungsversuche sei auf Arbeiten von *W. König* und *H. Haller*⁴⁾ sowie von *Woroshtzow*⁵⁾ verwiesen. Eine deutliche, wenn auch schwächere Wirkung haben die M-Säure (1-Amino-5-naphtol-7-sulfosäure) und die γ -Säure (2-Amino-8-naphtol-6-sulfosäure).

Ein substantiver Farbstoff ohne Azogruppe ist das Primulin (Formel V), hingegen zeigt seine „Vorstufe“, das Dehydro-thiotoluidin in Form seines sulfosauren Natriumsalzes (I) keine Baumwollaffinität. Wohl aber erhält man aus letzterem durch Diazotierung und Kupplung wieder substantiv Farbstoffe. Sie werden im allgemeinen gegenüber den analogen Primulin-Azofarbstoffen bevorzugt, weil sie klarere Nuancen geben, leicht löslich und vor allem oft weiss ätzbar sind. Wir haben hier den relativ seltenen Fall, dass Mono-azofarbstoffe substantiv Eigenschaften zeigen⁶⁾. — Von den Dehydro-thioxylidinen gibt das eine Isomere die bekannten substantiven Farbstoffe des Erika-Typus, während die von dem andern Isomeren abgeleiteten Farbstoffe nicht substantiv sind⁷⁾.

Weiterhin müssen die substantiven Eigenschaften der Leukverbindungen von Schwefel- und Küpenfarbstoffen erwähnt werden, die bekanntlich recht grosse Unterschiede in ihrer Affinität für Baumwolle aufweisen. Es sei nur an die Unterschiede zwischen Indigo und seinen Bromierungsprodukten und Analogen sowie an die verschiedene Echtheit von „Leukofärbungen“⁸⁾ erinnert.

Sehr wesentlich ist schliesslich, dass auch farblose Verbindungen Baumwollaffinität aufweisen können, namentlich wenn sie hohe Molekulargrösse haben. Es sei hier nur auf gewisse komplizierte Harnstoffe verwiesen, die farblos aufziehen und nachträglich auf der Faser durch Diazotierung und Kupplung zu Farbstoffen (Diazolichtgelb) entwickelt werden können, ferner an das Aminobenzoyl-derivat des Dehydro-thiotoluidins⁹⁾, an das Naphtol AS (*Griesheim*), an N-Aceto-acetyl-derivate komplizierterer Amine¹⁰⁾ und ähnliche Verbindungen. Auch das farblose Pyrazolon aus dem Hydrazin der J-Säure und Acetessigester zieht auf Baumwolle¹¹⁾.

Aus dem Gesagten gewinnen wir den Eindruck, dass in vielen Fällen die Molekulargrösse für die Baumwollaffinität massgebend ist, dass aber daneben in einzelnen Fällen auch ein spezifischer, wenn auch vielleicht indirekter Einfluss der Konstitution vorhanden ist, wie er beispielsweise bei den Farbstoffen mit J-Säure oder Thiazolkomponente in Erscheinung tritt. Da bisher fast nur qualitative

¹⁾ Sofern man sie für Baumwolle braucht („Baumwollscharlach“), muss man weitere Hilfsstoffe wie Alaun zusetzen.

²⁾ Vergl. z. B. *Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer*, D. R. P. 198102, Fndl. **9**, 384 (1906); *G. R. Lévi*, Giorn. chim. ind. appl. **1921**, Rev. gén. mat. color. **1922**, 75.

³⁾ *M. Battegay* und *A. Wolff* Bl. [4] **33**, 1484 (1923).

⁴⁾ *J. pr.* [2] **101**, 38 (1921).

⁵⁾ Rev. gén. mat. color. **1924**, 2, 34, 99, 161.

⁶⁾ Weitere Monoazo-Baumwollfarbstoffe finden sich bei den Safranin-Azofarbstoffen, z. B. Indoinblau, doch werden sie in der Regel nur für Halbwohle gebraucht.

⁷⁾ *R. Anschütz* und *G. Schultz*, B. **58**, 64 (1925).

⁸⁾ *R. Pummerer* und *K. Brass*, B. **44**, 1651 (1911).

⁹⁾ *Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co.*, D.R.P. 164040.

¹⁰⁾ *Griesheim-Elektron*, C. **1925**, I 1531.

¹¹⁾ *M. Battegay* und *A. Wolff*, Bl. [4] **33**, 1498 (1923).

Prüfungen auf „Brauchbarkeit“ vorliegen, die Brauchbarkeit aber auch von andern Faktoren, z. B. der Farbintensität¹⁾ abhängt, haben wir *quantitative Bestimmungen des Aufziehvermögens* (Anreicherungsvermögens oder Adsorptionsgleichgewichts) *und der ungefähren Haftfestigkeit bei einer Reihe von Thiazolderivaten*, d. h. Abkömmlingen des Dehydro-thiitoluidins und Primulins ausgeführt.

Diese Körperklasse scheint uns aus folgenden Gründen Interesse zu verdienen: 1. Wir finden hier bei nahe verwandten Substanzen positives und negatives Verhalten. 2. Wir haben hier die relativ seltenen substantiven Monoazofarbstoffe, die sich teilweise (z. B. Erika) durch hohe Dispersität von andern substantiven Farbstoffen unterscheiden. 3. Nach Angaben der Literatur scheinen gewisse farblose Verbindungen dieser Gruppe Baumwollaffinität zu besitzen, da sie auf der Faser zu Farbstoffen entwickelt werden können, andere wiederum nicht. 4. Wir haben bei analog gebauten Derivaten des Dehydro-thiitoluidins und Primulins eine klare Beziehung zur (chemischen) Molekulargrösse.

Aus diesen Gesichtspunkten ergeben sich folgende Fragen: Welche chemischen Veränderungen muss man in der Molekel des Dehydro-thiitoluidins (ohne Rücksicht auf Farbe oder Farblosigkeit) vornehmen, damit Baumwollaffinität auftritt? Tritt die Affinität sprunghaft auf oder lässt sie sich allmählich bzw. schrittweise hervorrufen? Wie unterscheiden sich dabei die Azofarbstoffe aus Dehydro-thiitoluidin und Primulin? Wie gross ist ihre Baumwollaffinität verglichen mit derjenigen eines Benzidinfarbstoffes?

Methodik.

a) *Bestimmung des Aufziehvermögens.* Da für die Beurteilung der Baumwollaffinität in erster Linie das Aufzieh- oder Anfärbevermögen in Frage kommt, wurde dieses durch eine Reihe quantitativer Aufziehversuche unter vergleichbaren Bedingungen bestimmt. Die Versuche wurden nach Art gewöhnlicher Färbeversuche in Porzellanbechern mit Rückflusskühler ausgeführt, wobei 0,15 gr der zu untersuchenden Substanz in 100 cm³ destilliertem Wasser mit 5 gr abgekochter Baumwolle²⁾ in Strangform eine Stunde lang gekocht³⁾ wurden. Nach Ablauf dieser Zeit wurde in der Regel die Flotte analytisch untersucht, wobei teils titrimetrische, teils kolorimetrische⁴⁾ Bestimmungsmethoden Verwendung fanden. Die zahlenmässigen Ergebnisse wurden auf gleichzeitig angestellte Blindversuche ohne Baumwolle bezogen. In einem Fall musste auch die auf der Faser vorhandene Substanzmenge direkt bestimmt werden.

Die Aufziehwerte sind in Prozenten der ursprünglichen Gesamtsubstanz angegeben. Wenn also von den vorhandenen 0,15 gr Farbstoff 0,05 gr auf die Faser gegangen sind,

¹⁾ Unter Farbintensität verstehen wir hier die Erscheinung, dass z. B. eine kleine Menge Krystallviolett sowohl in Lösung wie auf der Faser eine viel intensivere Färbung hervorruft als eine mehrfach grössere Menge eines andern (etwa substantiven) Violetts.

²⁾ Die Färbung war also „3-proz.“ bezogen auf Baumwolle.

³⁾ Das färberische Optimum kann bei andern Temperaturen liegen, doch ist die Kochtemperatur am leichtesten konstant zu erhalten.

⁴⁾ Hier bewährte sich ein sehr genau arbeitendes Eintauchkolorimeter von *Bausch* und *Lomb*, Rochester U. S. A.

so sind 33,3% aufgezogen. Dies muss hervorgehoben werden, weil Färber wie Kolloidchemiker oft eine andere Berechnungsart zugrunde legen. Die Genauigkeit ist von Fall zu Fall verschieden; es wurden jeweils mehrere Bestimmungen ausgeführt.

Die zu untersuchenden Verbindungen wurden teils rein dargestellt, teils aus technischen Produkten durch Umkrystallisieren gewonnen; in den Fällen, wo technische Farbstoffe direkt verwendet wurden, ist dies besonders angegeben. In dem Fall wurde nach erfolgter Gehaltsbestimmung die Farbstoffmenge so bemessen, dass auch hier 0,15 gr reine Substanz in der Flotte vorhanden waren.

Man könnte auch daran denken, anstatt gleicher Mengen äquimolekulare Mengen zu verwenden, doch ist dies aus zwei Gründen unzweckmässig: Einmal ist die Molgrösse bei kolloiden d. h. assoziierten Farbstoffen ein zu vager Begriff; dann ist auch vom praktischen Standpunkt einzuwenden, dass von höher molekularen und daher oft schwerer löslichen Körpern unverhältnismässig grosse Mengen angewandt werden müssten, sodass man kaum mehr von vergleichbaren Versuchsbedingungen reden könnte.

In weiteren Versuchsreihen wurden dieselben Bestimmungen unter Zusatz von 1 gr wasserfreiem Natriumsulfat (20% bezogen auf Baumwolle) ausgeführt, um den technischen Färbedingungen näher zu kommen. Auf Zusatz von Soda wurde verzichtet, um möglichst einfache Verhältnisse zu haben.

b) *Bestimmung der Abziehbarkeit der Farbstoffe.* Es wäre nun verfehlt, die Baumwollaffinität eines Farbstoffs einfach seinem Aufziehvermögen gleichzusetzen. Zwei Farbstoffe können gleich gut aufziehen und doch verschiedene Affinität haben, wenn der eine fester an der Baumwolle haftet als der andere. Es muss also noch die Haftfestigkeit irgendwie berücksichtigt werden. Man kann dieselbe indirekt messen, indem man ihr Gegenteil bestimmt, die Abziehbarkeit eines Farbstoffs durch Wasser. Letztere Grösse kann je nach den gestellten Anforderungen in sehr verschiedener Weise definiert und ermittelt werden; wir haben eine Methode gewählt, welche einer mittleren Beanspruchung entsprechen dürfte. Die bei den Aufziehversuchen mehr oder weniger angefärbten Stränge wurden nach kurzem, kaltem Spülen in 100 cm³ kochendes destilliertes Wasser eingelegt und erkaltend 24 Stunden darin liegen gelassen, worauf die Lösung von neuem analysiert wurde.

Man könnte an dieser Stelle die Forderung aufstellen, die Abziehproben müssten mit Strängen ausgeführt werden, welche mit jeweils gleichen Mengen Farbstoff beladen sind. Da aber die Farbstoffe nur teilweise aufziehen, so wäre eine gleiche Beladung nur durch weitere Versuchsreihen zu erreichen; aber auch dann müsste man bei schlecht aufziehenden Verbindungen so hohe Konzentrationen oder starke Salzzusätze verwenden, dass die Färbungen nach ihrem Charakter kaum mehr als vergleichbare Systeme zu betrachten wären.

Die Abziehproben wurden gesondert für die Färbungen mit und ohne Glaubersalz angestellt; die Werte sind wie die Aufziehungswerte in Prozenten der ursprünglichen Gesamtsubstanz angegeben. Wenn also von 0,15 gr Farbstoff 0,05 gr aufgezogen waren und hiervon wieder 0,01 gr abgezogen wurden, so sind 33,3% aufgezogen und 6,6% abgezogen.

Versuch einer Definition der Baumwollaffinität.

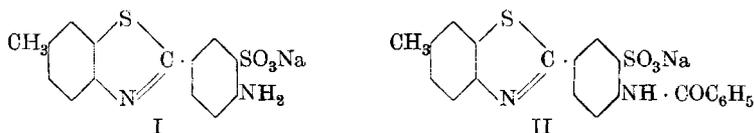
Mit der Angabe des Aufzieh- und Abziehungswertes ist unseres Erachtens die Baumwollaffinität experimentell ausreichend bestimmt. Am klarsten wird man beide Werte getrennt nebeneinander angeben. Um Farbstoffe vergleichen zu können, wäre es aber erwünscht, die Affinität durch eine Zahl auszudrücken, welche die beiden Werte in sich enthält. Von den verschiedenen Möglichkeiten¹⁾ wurde die

¹⁾ Der naheliegende Gedanke, das Aufziehvermögen durch die Abziehbarkeit zu dividieren, musste verworfen werden; vergl. Diss. *Sal. Pestalozzi*, Zürich 1925.

Subtraktion gewählt, d. h. die Beziehung: *Baumwollaffinität* = *Aufziehvermögen minus Abziehbarkeit*, also etwa in obigem Zahlenbeispiel $33,3 - 6,6 = 26,7$. Ob eine solche Definition bleibenden Wert hat, wird sich erst nach Anwendung auf weitere Farbstoffklassen entscheiden lassen; es wird zu prüfen sein, ob sie auf die Dauer dem entspricht, was wir gefühlsmässig unter „Baumwollaffinität“ verstehen.

Ergebnisse.

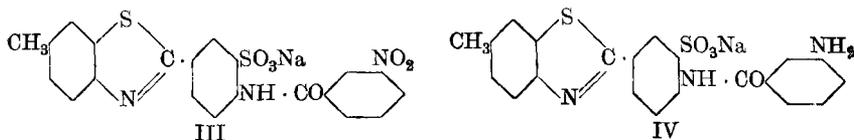
Zunächst war nachzuprüfen, ob die Grundsubstanz Dehydro-thiitoluidin, welche hier natürlich nur als sulfosaures Natriumsalz (I) in Betracht kömmt, entsprechend den Literaturangaben nicht aufzieht. In der Tat zeigte bei unsern Versuchen die „Flotte“ dieser nahezu farblosen Substanz nach dem Kochen mit Baumwolle keine merkliche Konzentrationsabnahme, doch liess sich auf dem kalt gespülten Strang durch Nachdiazotieren und Kuppeln mit β -Naphтол ein deutliches Rosa entwickeln. Um zu prüfen, ob dieses einer nennenswerten Substanzmenge entspricht, wurde der fertige Farbstoff (Dehydro-thiitoluidin-sulfosaure- β -Naphтол) in Substanz dargestellt und mit ihm eine Skala von Ausfärbungen unter solchen Bedingungen hergestellt, dass der Farbstoff quantitativ aufzog. Durch Vergleich hiermit ergab sich, dass beim vorherigen Aufziehversuch weniger als 0,5%, d. h. kaum 0,0007 gr von den vorhandenen 0,15 gr dehydro-thiitoluidin-sulfosaurem Natrium auf die Faser gezogen waren. Auch in Gegenwart von Natriumsulfat zogen nur etwa 0,5% auf. Damit ist bestätigt, dass diese Grundsubstanz eine nur spurenweise, fast zu vernachlässigende Baumwollaffinität besitzt.



Um den Einfluss einer Substitution in der Aminogruppe kennen zu lernen, wurde zunächst nach *Schotten-Baumann* das hellgelbe Benzoylderivat (II) dargestellt und das Verhalten seiner Lösung gegen Baumwolle untersucht. Da eine analytische Bestimmungsmethode fehlte, wurde anfangs die in Lösung zurückgebliebene Substanzmenge durch Eindampfen eines aliquoten Teiles bestimmt. Bei späteren Wiederholungen wurde ein Teil der Flotte durch Kochen mit Natronlauge verseift und die regenerierte Dehydro-thiitoluidin-sulfosaure nach Diazotierung und Kupplung mit 1-Naphтол-5-sulfosaure kolorimetrisch bestimmt, indem die auftretende Lösungsfarbe mit einer analogen bekannten Kupplungslösung verglichen wurde. Im Mittel waren etwa 6% aufgezogen; wenn die Schwankungen hier auch relativ gross waren, so ist doch schon ein merkliches Aufziehen zu konstatieren. Dabei ist zu erwähnen, dass die noch sehr leicht lösliche

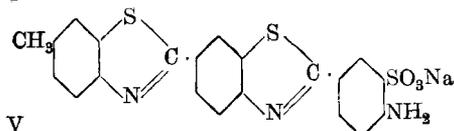
Substanz immerhin etwas schwerer löslich ist als die Ausgangssubstanz. — In Gegenwart von Natriumsulfat zogen 30%, also eine recht beträchtliche Menge auf.

Es wurde nun die *m*-Nitrobenzoylverbindung (III) untersucht¹⁾. Zur Analyse der Flotte wurde zuerst eine direkte Reduktion der Nitrogruppe mit eingestellter Titantrichlorid-lösung versucht, doch erwies es sich als zweckmässiger, zuerst alkalisch zu verseifen und nach Ansäuern die Nitrobenzoesäure durch Reduktion zu bestimmen. Ohne Natriumsulfat waren im Mittel 11%, mit Natriumsulfat 34% aufgezogen. Dies hängt wohl mit der Schwerlöslichkeit der Nitrobenzoylverbindung zusammen, deren Löslichkeit gerade noch für den Versuch ausreichte.



Reduziert man nun die Nitrobenzoylverbindung zur *m*-Aminobenzoylverbindung (IV), so haben wir wieder eine sehr leicht lösliche Verbindung vor uns. Wesentlich ist nun, dass sie trotzdem weit stärker aufzieht als die Nitrobenzoylverbindung, nämlich mit 18% ohne Salzzusatz. Wir beobachten also hier zum erstenmal eine ausgesprochene Baumwollaffinität²⁾ bei leichter Löslichkeit. Mit Natriumsulfat ziehen 27% auf.

Um den Einfluss der Molekulargrösse kennen zu lernen, wurde nun das substantive gelbe Primulin (V) untersucht. In der Literatur ist bereits erwähnt, dass sein Aufziehvermögen nicht besonders gross ist; immerhin bringt hier die Angliederung des zweiten Thiazolkernes eine ganz bedeutende Verbesserung gegenüber dem fast nicht aufziehenden dehydro-thiotoluidin-sulfosauren Natrium mit sich. Verwendet wurde ein Präparat, das durch Umkrystallisieren aus einem technischen konz. Primulin (*Sandoz*) erhalten war. Wie weiter unten gezeigt wird, entsprach seine Molekulargrösse der Formel V:



Die Analyse der Flotte wurde wie bei der vorgenannten Aminoverbindung (IV) durch Diazotierung aliquoter Teile, Kupplung mit 1,5-Naphtolsulfosäure und kolorimetrischen Vergleich mit Standardfarbstofflösungen ausgeführt. Es zogen ohne Salz 15%, mit Natriumsulfat 42% auf. Wir haben hier einen grossen Einfluss des Glauber-

¹⁾ *Farbenfabriken* vorm. *Fr. Bayer*, D. R. P. 163040; *Frdl.* 8, 121.

²⁾ Im D. R. P. 163040 der *Farbenfabriken Fr. Bayer* schon angegeben.

salzes, was gut zu der Beobachtung von *R. Haller* und *A. Nowak*¹⁾ stimmt, dass sich der grössere Anteil dieses Farbstoffes in amikronischem Zustand befindet (d. h. einer Teilchen-vergrößerung zum Zwecke des Färbens bedarf). Der Aufziehwert von 42% ist der höchste von uns in der Thiazolgruppe überhaupt beobachtete.

Die folgenden Versuche behandeln eine Reihe von Monoazofarbstoffen, welche durch Kupplung von diazotiertem Dehydro-thiotoluidin (DT) bezw. seiner Sulfosäure (DTS), Dehydro-thioxyldin oder Primulin bezw. ihren Sulfosäuren mit verschiedenen Azokomponenten erhalten sind.

Während bisher nur von reinen Verbindungen die Rede war, wurden von den folgenden Farbstoffen neben umkrystallisierten auch technische Produkte untersucht, da einzelne schwer zu reinigen sind. In diesen Fällen sind die Versuche mit Glaubersalz exakter, da gegenüber einem Gramm Natriumsulfat die in so kleinen Farbstoffmengen enthaltene Salzmenge kaum in Betracht kommt.

Mimosa Z konz. (*Geigy*). Das Produkt entsteht durch Diazotierung der Aminogruppe der Dehydro-thiotoluidin-sulfosäure und Kupplung mit einem zweiten Mol., sodass eine Diazo-amidoverbindung der (abgekürzten) Formel $DTS-N=N-NH-DTS$ erhalten wird. Untersucht wurde ein technisches Produkt dieses gelben Farbstoffs; es ziehen nur 4%, mit Salz 5% auf. Die Werte sind also niedrig; man könnte daran denken, dass eine Diazo-amidoverbindung nicht der strengen Definition eines Farbstoffs entspricht. Für die technische Verwendung ist offenbar seine Farbintensität massgebend.

Primulin-Mimosa. Um den Einfluss der Primulinkomponente zu studieren, haben wir ein analoges „Mimosa“ aus Primulin nach bekannten Methoden dargestellt²⁾ und untersucht. Es zeigt eine grössere Affinität als der vorgenannte Farbstoff, indem 10%, mit Salz 12% aufziehen.

Der Einfluss des Glaubersalzes ist bei diesen beiden Diazo-amidoverbindungen auffallend gering.

Chloramingelb G (*Sandoz*). Der Farbstoff wird durch Oxydation der Aminogruppe des Primulins oder Dehydro-thiotoluidins (beide³⁾ als Sulfosalze mit Hypochlorit erhalten, wodurch eine Azogruppe zwischen zwei Molekeln entsteht, $Pr-N=N-Pr$. Die Formel ist von *Bogert* und *Bergheim*⁴⁾ bewiesen worden. Da der Farbstoff von Reduktionsmitteln sehr schwer angegriffen wird, machte die analytische Bestimmung mit Titantrichlorid grosse Schwierigkeiten; doch konnte eine brauchbare, wenn auch nicht sehr genaue Methode ausgearbeitet werden. Von dem umkrystallisierten Produkt zogen 8,6%, mit Salz 17% auf.

Chloramingelb FF (*Sandoz*), das analoge Azo-Produkt aus Dehydro-thiotoluidin-sulfosäure $DTS-N=N-DTS$. Ein umkrystallisiertes Produkt zog mit etwa 10%, bei Salzzusatz mit 26% auf, das technische ergab 13 bzw. 22%.

Oriol für Druck (*Geigy*), Dehydro-thiotoluidin-sulfosäure diazotiert und gekuppelt mit Salicylsäure. Aufziehwert 12%, mit Salz 19%. — Oriol extra konz. ist der analoge Farbstoff aus Primulin-sulfosäure und Salicylsäure, welcher 10%, mit Salz 22% ergab.

Erika B (*Sandoz*), Dehydro-thioxyldin gekuppelt mit 1-Naphtol-3,8-disulfosäure (ϵ -Säure); Aufziehwert des technischen Produktes 12% bezw. 21%. Erika G extra, Dehydro-thioxyldin \rightarrow G-Säure (2-Naphtol-6,8-disulfosäure). Aufziehwert 8%, mit Salz etwa 20%.

¹⁾ Kolloidchem. Beihefte **13**, 83 (1920).

²⁾ Nicht im Handel befindlich.

³⁾ Die Marke G enthält nach freundl. Mitteilung der Firma *Sandoz* beide Komponenten, die Marke FF nur DTS-Komponente.

⁴⁾ Proc. Nat. Acad. Science **10**, 318, (1922); Soc. **126**, 1240 (1924).

Dianilgelb R (*Höchst*), Primulin-sulfosäure gekuppelt mit Phenyl-methyl-pyrazolon; Aufziehwert des technischen Produkts 3% bezw. 9%. Dianilgelb 3 G, Primulin-sulfosäure → Acetessigester; Aufziehwert 4% bezw. 5%.

In den beiden letztgenannten Fällen ist das schwache Aufziehvermögen wahrscheinlich der Natur der Kupplungskomponente zuzuschreiben, die im letzteren Beispiel sogar der aliphatischen Reihe angehört.

Im ganzen lässt sich erkennen, dass das Aufziehvermögen der untersuchten Substanzgruppe relativ gering ist; es bestätigt sich also die Vermutung, dass die Baumwollaffinität von Monoazofarbstoffen sehr klein ist. Daher wurde zum Vergleich ein typischer Baumwollfarbstoff der Disazoreihe herangezogen, der Benzidinfarbstoff Kongo-rot. In der Tat zieht dieser viel stärker auf; von dem technischen¹⁾

Farbstoffe (bezw. farblose Substanzen)	Ohne Glaubersalz			Mit Glaubersalz		
	Aufgezogen	Abgezogen	Affinität	Aufgezogen	Abgezogen	Affinität
1 D.T.S.-Na	0,5	—	—	0,5	—	—
2. Benzoyl-D.T.S.-Na	ca. 5,0	—	—	30,0	4,6	25,4
3. Nitrobenzoyl-D.T.S.-Na	11,1	8,8	2,3	34,4	17,2	17,2
4. Aminobenzoyl-D.T.S.-Na	17,7	2,5	15,2	26,6	10,2	16,4
5. Primulin rein	15,0	1,5	13,5	41,6	12,5	29,1
6. Mimosa Z techn. (<i>Gy.</i>)	4,0	1,2	2,8	5,1	2,2	2,9
7. Primulin-Mimosa	10,3	0,1	10,2	12,3	3,6	8,7
8. Chloramingelb G (<i>Sdz.</i>) rein	8,6	0,1	8,5	17,1	3,4	13,7
9. Chloramingelb FF. (D.T.S.-N = N-D.T.S.) (<i>Sdz.</i>) rein techn.	10,4 14,3	0,2 4,8	10,2 9,5	26,1 22,1	1,6 11,5	24,5 10,6
10. Oriol f. Druck (<i>Gy.</i>) (D.T.S.- → Salicylsäure)	12,1	0,5	11,6	18,7	2,3	16,4
11. Oriol extra k. (Prim.-Sal.) (<i>Gy.</i>)	10,4	0,3	10,1	22,5	1,0	21,5
12. Erika B (<i>Sdz.</i>) (D.T.Xyl.-s-Säure)	12,2	5,5	6,7	21,0	11,8	9,2
13. Erika G extra (<i>Sdz.</i>) (D.T.Xyl.-G- Säure)	8,0	4,0	4,0	20,3	12,6	7,7
14. Dianilgelb R (<i>Höchst</i>) (Prim.-Pyr- azolon)	3,0	0	3,0	8,9	4,9	4,0
15. Dianilgelb 3 G (<i>Höchst</i>) (Prim.-Acet- essigester)	3,7	0,4	3,3	5,4	0,8	4,6
16. Kongo rein	30,6	0,1	30,5	64,0	8,0	56,0
techn.	35,5	0,4	35,1	63,5	5,1	58,4

Produkt gingen 35,5%, mit Salz 63,5% auf die Faser. In diesem Fall war es allerdings besonders wichtig, das Verhalten des reinen Kongo-

¹⁾ Es enthält neben Salz etwas Soda; doch erstreckt sich der Einfluss geringer Sodamengen mehr auf die Geschwindigkeit (d. h. Verlangsamung) als auf die Vollständigkeit des Aufziehens. Immerhin legen wir nur unseren mit reinem Farbstoff erhaltenen Zahlen Wert bei.

rots kennen zu lernen. Nach wiederholtem Umkrystallisieren wurde ein 99-proz. Präparat erhalten. Dies zeigte einen Unterschied nur in dem Versuch ohne Glaubersalz, indem etwa 30% (gegenüber 35% beim technischen Produkt) aufzogen. Bei einem Versuch mit Glaubersalz spielt die Reinheit keine nennenswerte Rolle mehr, indem 64% aufziehen, was mit dem Verhalten des technischen Produkts praktisch übereinstimmt. Es bestätigt sich also, dass die Baumwollaffinität eines Benzidinfarbstoffs mehrfach grösser ist als diejenige einer „substantiven“ Thiazolverbindung.

Schlussfolgerungen.

1. An dem nicht (oder kaum) aufziehenden dehydro-thiotoluidin-sulfosauren Natrium lässt sich die Baumwollaffinität durch geeignete Substitution oder Kondensation stufenweise entwickeln.

2. Wenn eine Verbindung ihr Aufziehvermögen hauptsächlich ihrer Schwerlöslichkeit verdankt, so wird sie durch Wasser auch wieder stark abgezogen (Nitrobenzoylderivat des dehydro-thiotoluidin-sulfosauren Natriums).

3. Die Baumwollaffinität der gesamten Dehydro-thiotoluidin-Primulin-Klasse ist gering, verglichen mit der Affinität eines Benzidinfarbstoffs.

4. Die mit Glaubersalz gefärbten Produkte lassen sich stärker durch Wasser abziehen als die ohne Zusatz gefärbten (z. B. Nr. 4, 5, 6, 7 usw. der Tabelle); dies muss jedoch noch an gleich stark mit Farbstoff beladenen Strängen nachgeprüft werden.

5. Hinsichtlich des Vergleiches von Monoazofarbstoffen aus Dehydro-thiotoluidin und Primulin lässt sich der Schluss ziehen, dass Primulinderivate fester auf der Baumwolle hatten. Betreffs des direkten Aufziehvermögens lässt sich aber gegen unser Erwarten an den bisherigen Beispielen keine grosse Verschiedenheit zwischen beiden erkennen. Dies stimmt gut zu einer Beobachtung von G. R. Levi¹⁾, welcher die Diazoverbindung des Dehydro-thiotoluidins, des „gewöhnlichen Primulins“ und des „Primulins Kalle“ mit H-Säure kuppelte und bei allen drei Farbstoffen gleiche Affinität für Baumwolle fand.

6. Erika, das nach Haller und Nowak²⁾ sowie nach eigenen Versuchen hochdispers ist, wird dementsprechend von Wasser stark abgezogen.

7. Aus dem Vergleich von Oriol extra konz. mit den beiden Dianilgelb kann man Schlüsse auf den Einfluss der Kupplungskomponente ziehen, doch sollen dieselben erst an grösserem Material nachgeprüft werden.

¹⁾ Giorn. chim. ind. applicata **4**, 62 (1922). (Im Centralbl.-Referat findet sich ein Irrtum.)

²⁾ Kolloidchem. Beihefte **13**, 83 (1920).

8. Die Versuche ohne und mit Salz ergeben nicht die gleiche Reihenfolge der Baumwollaffinität. Der Einfluss des Salzes ist zwar qualitativ wahrscheinlich überall dispersitätsvermindernd, doch kommt es darauf an, wie weit das Optimum erreicht oder überschritten wird.

Der Zweck solcher Versuche ist, u. a. zu prüfen, inwieweit die Baumwollaffinität bei gegebener Versuchsanordnung als charakteristische Konstante betrachtet werden kann. Dies wird nur mit Einschränkung möglich sein, da man bei den meisten Substanzen den Dispersitätsgrad beeinflussen kann; wir müssen uns also zunächst auf die „auf üblichem Wege“ dargestellten Farbstoffe spezialisieren. Ferner wäre für strengere Anforderungen noch die Vorgeschichte (Trocknungsgrad des Farbstoffes, Alter der Lösung usw.) zu berücksichtigen. Falls sich jedoch eine charakteristische, wenn auch nur ungefähre Konstante für jeden Farbstoff aufstellen lässt, so lassen sich auch Beziehungen zwischen Konstitution und Baumwollaffinität formulieren. Damit soll nicht behauptet werden, dass man ohne weiteres eine „Verwandtschaft“ bestimmter chemischer Gruppen konstruieren kann. *Es ist vielmehr anzunehmen, dass die chemische Struktur in erster Linie die physikalischen Eigenschaften¹⁾, z. B. den Dispersitätsgrad beeinflusst, und dass diese Eigenschaften weiterhin für die Baumwollaffinität massgebend sind.* Die Aufgabe verschiebt sich somit in dem Sinn, dass Beziehungen zwischen Struktur und Dispersitätsgrad zu suchen sind. Eine physikalische Untersuchung der beschriebenen Produkte soll daher folgen.

Über die Molekulargrösse des Primulins und einige analytische Fragen.

a) *Molekulargewichtsbestimmung des Primulins.* Das technische Primulin wird mit zwei oder drei Thiazolkernen formuliert, je nach den Darstellungsbedingungen auch als Gemisch beider Verbindungen aufgefasst. Da für unsere Versuche ein einheitliches definiertes Primulin (als sulfosaures Salz) schon aus analytischen Gründen erforderlich war, wurde bei einem unkrystallisierten und getrockneten Produkt die Molekulargrösse durch Titration der freien Aminogruppe mit 0,1-n. Natriumnitrit bestimmt.

Eine direkte Titration ist nicht gut zugänglich, weil in saurer Lösung die schwer lösliche freie Sulfosäure des Primulins ausfällt und daher ziemlich langsam diazotiert wird. Es muss also mit einem Überschuss an Nitrit und Säure gearbeitet werden, worauf man einige Zeit stehen lässt und den Überschuss an salpetriger Säure mit Sulfanilsäure zurücktitriert. Um während des Stehens einen Verlust an nitrosen Gasen zu vermeiden, verfährt man folgendermassen:

Die neutrale (oder schwach alkalische) Primulinlösung wird in einer mit Leuchtgas²⁾ gefüllten kleinen Glasstöpselflasche mit der überschüssigen 0,1-n. Nitritlösung und Säure³⁾ versetzt, sofort verschlossen und unter zeitweiligem Umschwenken 15 Min. in Eiswasser stehen gelassen. Dann fügt man mit der Pipette auf einmal eine bekannte,

¹⁾ Ähnlich verhält es sich bei den Beziehungen zwischen chemischer Konstitution und *physiologischer* Wirkung; auch hier sind die physikalischen Eigenschaften, z. B. die Löslichkeitsverhältnisse von grossem Einfluss.

²⁾ Um die Oxydation von Stickoxyd in den nitrosen Gasen zu verhindern.

³⁾ Überschüssig auch in bezug auf Nitrit.

überschüssige Menge 0,1-n. Sulfanilsäurelösung hinzu und schüttelt wieder, um auch die im Gasraum der Flasche befindlichen Spuren nitroser Gase zu verbrauchen. Nun kann man ruhig den Überschuss an Sulfanilsäure mit 0,1-n. Nitrit offen zurücktitrieren, wobei man selbstredend die Burette in einer Kapillare unter der Flüssigkeit endigen lässt. Der Endpunkt wird in üblicher Weise durch Tüpfeln auf Kaliumjodid-Stärkepapier ermittelt.

Die bei reinem dehydro-thiotoluidin-sulfosaurem Natrium erprobte Methode ergab bei unserm Primulinpräparat einen Gehalt an Aminogruppe, welcher genau auf die Formel V mit zwei Thiazolkernen stimmte. Es handelt sich nicht etwa um ein mittleres Molekulargewicht verschiedener Produkte; denn da die (als Ammonsalz leicht nachweisbare) Dehydro-thiotoluidin-sulfosäure fehlte, war auch die Anwesenheit höher molekularer Produkte ausgeschlossen.

b) *Über die Reduktion von Azoverbindungen.* Die Reduzierbarkeit bezw. Aufspaltbarkeit der Azogruppe ist bekanntlich von der Natur der benachbarten Gruppen abhängig. So geben nach O. Schmidt¹⁾ Azokörper, welche keine Hydroxyl- oder Aminogruppe enthalten (erwähnt ist allerdings nur $\text{HO}_3\text{S} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N} = \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OCH}_3$) mit saurem Stannochlorid nur zum geringsten Teil die normalen Spaltprodukte; in der Hauptsache entstehen Semidine (bezw. in andern Fällen wohl Benzidine). Mit dem stärker wirkenden Titantrichlorid sind nach E. Knecht und E. Hibbert²⁾ aber auch solche Körper völlig reduzierbar.

Bei gar nicht (oder nur ungenügend) substituierten Azokörpern kann allerdings auch das letztere Mittel versagen, weil die Konkurrenzreaktion (Benzidinumlagerung) hier sehr rasch verläuft und offenbar einen Teil der Substanz auf der Hydrazostufe abfängt und umlagert. So erhielten wir bei der Behandlung von reinem Hydrazo- und Azobenzol in alkoholisch-wässriger Lösung mit Titantrichlorid wechselnde Werte. Hydrazobenzol verbrauchte nur etwa den vierten Teil der Titantrichloridmenge, welche sich für die Reduktion zu Anilin berechnet. Azobenzol verhielt sich insofern entsprechend, als es zunächst unter Aufnahme einer Molekel Wasserstoff glatt in Hydrazobenzol überging und dann ebenfalls nur einen kleinen Mehrverbrauch aufwies.

In andern Fällen wird die Reduktion anscheinend durch eine direkte Reaktionsfähigkeit³⁾ der Azogruppe verlangsamt (Stilbenfarbstoffe), deren Maximum wir bis jetzt beim Chloramingelb⁴⁾ $\text{DTS}-\text{N} = \text{N}-\text{DTS}$ bezw. $\text{Pr}-\text{N} = \text{N}-\text{Pr}$ feststellen konnten. Hier wirken offenbar die Thiazolkerne störend auf die Reduzierbarkeit ein. Bei unseren Versuchen variierten wir den Titantrichlorid-Überschuss, die Kochzeit und die Verdünnung und fanden unter den folgenden Bedingungen ein konstant bleibendes Maximum des Titantrichloridverbrauchs: 0,1 gr Farbstoff werden in Wasser gelöst und in die mit Salzsäure versetzte kochende Titantrichloridlösung einfließen gelassen, deren Menge etwa das Achtfache der berechneten beträgt. Bei einem Gesamtvolum von etwa 100 cm³ wird die Lösung 20 Minuten am Rückflusskühler im Kohlendioxidstrom gekocht und dann in üblicher Weise unter Verwendung einer eingestellten Methylenblaulösung zurücktitriert. Allerdings wird die Genauigkeit bei einem so grossen Überschuss an Reagentien verringert.

Da Phenylhydrazin nach E. Knecht⁵⁾ von Titantrichlorid nicht reduziert wird, ist auch bei Diazoamidverbindungen wie Mimosa ($\text{DTS}-\text{N} = \text{N}-\text{NH}-\text{DTS}$) eine Aufnahme von nur vier Atomen Wasserstoff unter Bildung von 1 Mol. Arylamin und 1 Mol. Arylhydrazin zu erwarten. Da Arylhydrazine andererseits auf Methylenblau einwirken, darf man bei der Rücktitration des Titantrichloridüberschusses kein überschüssiges Methylenblau verwenden, sondern man gibt letzteres tropfenweise hinzu, bis die Blaufärbung etwa 10 Sekunden bestehen bleibt.

¹⁾ B. 38, 3202 (1905). ²⁾ B. 40, 3822 (1907).

³⁾ Selbstverständlich spielt auch die grössere oder geringere Ausfällbarkeit vieler Baumwollfarbstoffe durch Säure eine Rolle.

⁴⁾ Schon Bogert und Bergheim erwähnen, Proc. Nat. Acad. Science 10, 318ff. (1924), Soc. 126, 1240 (1924) die grosse Resistenz gegenüber Reduktions- (und Oxydations-) mitteln.

⁵⁾ Soc. 125, 1537 (1924).

Den Direktionen der *Chemischen Fabrik vorm. Sandoz* und der Firma *J. R. Geigy* in Basel sprechen wir für die freundliche Überlassung der Farbstoffe und Zwischenprodukte unsern verbindlichsten Dank aus.

Experimentelles.

Im folgenden sollen nur einige präparative Angaben in kurzer Form mitgeteilt werden; betreffs der ausführlichen Zahlenangaben, insbesondere über die zahlreichen Farbstofftitrationen, sei auf die gleichnamige Dissertation von *S. Pestalozzi*¹⁾ verwiesen.

Dehydro-thiitoluidin-sulfosaures Natrium (Formel I).

15 gr technisches Ammoniumsalz wurden mit 35 cm³ konz. Ammoniak und 250 cm³ destilliertes Wasser angeteigt, heiss gelöst, filtriert und in ein Gefäss mit heissem Wasser gestellt, um durch langsames Erkalten grössere Krystalle zu erhalten. Das abgeseugte Produkt verlor bei 100° sein Krystallwasser. NH₄ gef. 5,30%; ber. 5,36%.

Um eine Lösung zu erhalten, welche 0,15 gr Natriumsalz in 100 cm³ enthält, wurden 1,48 gr reines Ammoniumsalz mit wenig Wasser und 43,7 cm³ 0,1-n. Natronlauge etwa eine Stunde bis zum Verschwinden des Ammoniakgeruches gekocht und nach Erkalten zum Liter aufgefüllt.

Bei den *Aufziehversuchen* wurden hier wie auch später die Porzellanbecher serienweise in einem grossen elektrisch geheizten Glycerinbad bis zum Sieden der Lösung erwärmt und darauf die Zeit (eine Stunde) von der Einführung des Baumwollstranges an gemessen. In den Glaubersalz-Versuchen wurden die Zusätze unmittelbar vor Einführung der Baumwolle vorgenommen. Als Rückflusskühler dienten aufgesetzte Serien von Rundkolben, welche von kaltem Wasser durchströmt waren. Um keine unbekanntem Wassermengen ins Färbebad zu bringen, wurden die Stränge trocken unter die Flotte gebracht und während der ersten fünf Minuten zwecks guter Benetzung jede Minute 10 Sekunden umgerührt. Die hierbei eintretende geringe Verdunstung wurde durch Beziehung auf gleichartige Blindversuche ausgeschaltet. Nach einer Stunde wurden die Stränge herausgenommen, eine Minute in fließendem Wasser gespült und ausgedrückt. Zugleich wurden grössere Proben (meist 50 oder 75 cm³) der gebrauchten Flotte zur Untersuchung entnommen.

Farbstoff Dehydro-thiitoluidin-sulfosäure → *β-Naphtol*.

Eine Lösung von 3 gr dehydro-thiitoluidin-sulfosaurem Natrium und 0,5 gr Natriumnitrit in 50 cm³ Wasser wurde langsam in eine Mischung von Eiswasser und 3 cm³ konz. Salzsäure einlaufen gelassen. Nach zweistündigem Rühren wurde über Nacht stehen gelassen, da die Diazoverbindung sehr beständig ist. Dann wurde die Masse langsam in eine Kupplungslösung aus 1,4 gr *β-Naphtol*, 50 cm³ Wasser und 9 cm³ 15-proz. Natronlauge eingetragen. Der rote Farbstoff fiel gelatinös aus; nach Zusatz von viel Alkohol, Aufkochen und Filtrieren krystallisierte er.

Benzoyl-dehydro-thiitoluidin-sulfosäure (Formel II).

Dehydro-thiitoluidin-sulfosaures Natrium wurde mit Benzoylchlorid in grösserem Überschuss in alkalischer Lösung benzozyliert. Das beim Ansäuern ausfallende Gemisch von Sulfosäure und Benzoesäure wurde in heissem Ammoniak gelöst, worauf sich beim Erkalten das Ammoniumsalz der Sulfosäure abschied, welches nochmals aus verdünntem Ammoniak umkrystallisiert wurde. Eine gewogene Menge wurde mit der berechneten Menge Natronlauge zur Vertreibung des Ammoniaks kalt²⁾ angesetzt, einen Tag im Vakuum stehen gelassen, kurz gekocht und mit Wasser derart verdünnt, dass 100 cm³ der Lösung 0,15 gr Natriumsalz enthielten.

Zur kolorimetrischen Analyse der Flotte wurden 50 cm³ mit 10 cm³ 15-proz. Natronlauge 10 Minuten zur Verseifung gekocht, nach Erkalten auf 100 cm³ aufgefüllt und

¹⁾ Ausgeführt in Basel; eingereicht 1925 an der E. T. H. Zürich.

²⁾ Wenn man sofort kocht, kann spurenweise Verseifung eintreten.

von dieser Lösung 5 cm³ mit einem Tropfen 20-proz. Nitritlösung und 7 Tropfen konz. Salzsäure diazotiert. Dann wurde in eine Mischung von 5 cm³ 1-proz. 1-Naphtol-5-sulfosäure und 1 cm³ 10-proz. Sodalösung eingegossen und auf 20 cm³ aufgefüllt. Derartige Farblösungen wurden mit gleich behandelten Lösungen der Blindversuche im Kolorimeter verglichen. — Die 1-Naphtol-5-sulfosäure wurde für solche Kupplungen zu kolorimetrischen Zwecken als besonders geeignet befunden, weil ihre Farbstoffe gut und klar löslich waren, während andere Kupplungs-Komponenten meist trübe Farbstoff-lösungen gaben.

m-Nitrobenzoyl-dehydro-thiotoluidin-sulfosäure (Formel III).

Dehydro-thiotoluidin-sulfosaures Natrium wurde mit einem grossen Überschuss *m*-Nitrobenzoylchlorid und Alkali in der Wärme unter gutem Schütteln acyliert und das aus der alkalischen Lösung abgeschiedene Natriumsalz über Baumwolle abgesaugt. Nach zweimaligem Umkrystallisieren aus wasserhaltigem Alkohol wurde es zur Konstanz getrocknet und analysiert.

Die Analyse erfolgte durch Titration der Nitrogruppe mit Titantrichlorid, wobei die Verbindung aus Gründen der Löslichkeit zuvor zweckmässig verseift wird:

0,075 gr Substanz wurden in 50 cm³ Wasser gelöst und mit 20 cm³ 15-proz. Natronlauge 15 Min. gekocht. Dann wurde mit 10,5 cm³ konz. Salzsäure schwach angesäuert, sodass die freie Sulfosäure und ein Teil der Nitrobenzoesäure ausfiel. Diese Suspension wurde langsam in angesäuerte überschüssige Titantrichloridlösung eingetragen, welche vorher im Kohlendioxidstrom zum Kochen erwärmt war. Nach 10 Minuten langem Kochen und Zusatz von überschüssiger Standard-Methylenblaulösung wurde mit Titantrichlorid zu Ende titriert. Verbraucht wurden (nach Abzug des Methylenblau-Wertes) in zwei Versuchen je 9,22 cm³ 0,1-n-Titanlösung, entsprechend 0,0753 gr Substanz (ber. 0,0750 gr).

Zur Analyse der gebrauchten Flotten wurden 50 cm³ derselben einer gleichen Behandlung unterzogen.

m-Aminobenzoyl-dehydro-thiotoluidin-sulfosäure (Formel IV).

Im DRP. 163040 der *Farbenfabriken Bayer & Co.* wurde 1905 diese Verbindung beschrieben und darauf hingewiesen, dass sie farblos auf Baumwolle zieht, ferner Baumwolle nach dieser Behandlung nachdiazotiert werden kann und mit Phenolen entwickelt waschechte klare Orangetöne ergibt.

Die Darstellung wurde nach der Patentvorschrift¹⁾, aber mit etwas andern Mengenverhältnissen vorgenommen. 30 gr technisches dehydro-thiotoluidin-sulfosaures Ammonium wurden durch Kochen mit Soda ins Natriumsalz verwandelt und unter gutem Rühren bei 70—80° in alkalischer Lösung mit 35 gr *m*-Nitrobenzoylchlorid in Portionen behandelt. Nach 45 Minuten war eine herausgenommene Probe nicht mehr diazotierbar. Nach Ansäuern mit Essigsäure wurden bei 80—100° unter andauerndem Rühren allmählich 40 gr Eisenfeile innerhalb von 3 Stunden zugegeben, wobei eine Gasentwicklung erst nach Verlauf der ersten Stunde auftrat. Eine Probe war nun wieder diazotierbar d. h. gab beim Kuppeln mit R-salz eine Rotfärbung. Die ganze Masse wurde mit kochendem Wasser verdünnt, mit Soda alkalisch gemacht und vom Eisenschlamm abfiltriert.

Beim Erkalten schied sich ein Teil der Aminobenzoylverbindung in fester Form aus. Die übrige Lösung wurde wieder erwärmt und mit Kochsalz versetzt, worauf sich ein weiterer Anteil als bald erstarrendes Öl abschied. Zur Reinigung wurde die Verbindung in heissem Wasser gelöst, mit Kochsalz bis zur Trübung versetzt und nochmals filtriert. Da sie den Smp. 92—93° hat, fällt sie in der Wärme leicht ölig aus; bei vorsichtigem Erkalten erhält man sie direkt in hellgelblichen, gut filtrierbaren Krystallen. Nach Stehen im Vakuumexsiccator enthielt sie noch zwei Mol. Krystallwasser. Sie enthielt 12,45% Schwefel und verlor bei 100° 7,3% an Gewicht. Ber. für C₂₁H₁₆O₄N₃S₂Na, 2H₂O 12,9% S und 7,24% H₂O.

Die Analyse der gebrauchten Flotten wie der Blindversuche erfolgte derart, dass von den erkalteten Lösungen 5 cm³ mit einem Tropfen 20-proz. Nitritlösung und einem

¹⁾ Vergl. Frdl. 8, 121.

Tropfen konz. Salzsäure 10 Minuten in Eis diazotiert und in eine Mischung von 2,5 cm³ 1-proz. 1-5-Naphtolsulfosäure-lösung und 2,5 cm³ 10-proz. Sodalösung eingegossen wurden. Nach kurzem Stehen wurden die Farblösungen kolorimetrisch verglichen.

Primulin. 40 gr technisches hochprozentiges Produkt (*Sandoz*) wurden mit 400 cm³ Alkohol unter Rückfluss gekocht, filtriert und zwei Tage stehen gelassen. Es schied sich 8 gr eines gut und einheitlich aussehenden Produktes aus, welche bei 80—90° getrocknet wurden. Der ungelöste salzhaltige Rückstand bildete eine braune Masse, welche nicht weiter untersucht wurde.

Eine Titration der Aminogruppe nach Angaben des theoretischen Teils stimmte auf einen Gehalt von 100,5% Primulin der Formel V. Bei einer Prüfung der Methode mit dehydro-thiotoluidin-sulfosaurem Natrium, das aus genau 0,1000 gr reinem Ammoniumsalz erhalten war, wurden nach derselben Methode 0,0976 gr (statt 0,1000) gefunden.

Die vergleichenden Primulinbestimmungen in den gebrauchten Flotten und den Blindversuchen wurden durch Diazotieren und Kuppeln mit 1,5-Naphtolsulfosäure ausgeführt, wie dies bereits bei der Bestimmung der Aminobenzoyl-dehydro-thiotoluidin-sulfosäure angegeben wurde. Nur mussten die Lösungen wegen ihrer tieferen Farbe zum kolorimetrischen Vergleich stärker verdünnt werden.

Mimosa Z konz. DTS—N = N—NH—DTS. Vor der Titration des Farbstoffs orientierten wir uns durch einige Vorversuche über das Verhalten des einen zu erwartenden Spaltungsproduktes (DTS—NH—NH₂) an einem besser bekannten Beispiel, dem Phenylhydrazin. Entsprechend den Angaben von *E. Knecht*¹⁾ nahm der Titer einer Titanlösung beim Kochen mit salzsaurem Phenylhydrazin nicht ab. Was das Verhalten von Phenylhydrazin in salzsaurer Lösung gegen Methylenblau betrifft, so dienten folgende Versuche zur Prüfung, wie rasch der Farbstoff reduziert wird.

a) *Versuch bei Zimmertemperatur.* Wir gingen von der Gleichung aus, dass 1 Mol. Phenylhydrazin unter Abgabe von 2 Atomen Wasserstoff 1 Mol. Methylenblau entfärben kann. 0,15 gr reines Phenylhydrazin wurden in verdünnter Salzsäure gelöst und mit der Hälfte der berechneten Menge Methylenblaulösung in Kohlendioxydatmosphäre eine Stunde stehen gelassen. (Gesamtvolum etwa 100 cm³). Da nach einer Stunde keine Entfärbung eingetreten war, wurde zurücktitriert; es ergab sich, dass etwa ²/₃ des zugesetzten Methylenblaus, also ungefähr ¹/₃ der theoretisch möglichen Menge Methylenblau, vom Phenylhydrazin reduziert waren.

b) *Versuch bei Kochtemperatur.* Bei gleichen Substanzmengen wie im vorigen Versuch, d. h. Zusatz der Hälfte der berechneten Methylenblaumenge, trat nach 15 Minuten Entfärbung ein.

Da nach diesen Versuchen die Reaktionsgeschwindigkeit eine mässige ist, kann man ohne Bedenken Titantrichloridlösung auch in Gegenwart von Arylhydrazinen mit Methylenblau zurücktitrieren, wenn man einen Überschuss des letzteren vermeidet. 4 cm³ unserer Titanlösung z. B. entsprachen 24,2 cm³ Methylenblaulösung. Wenn nun 4 cm³ Titanlösung in Gegenwart von 0,15 cm³ Phenylhydrazin²⁾ mit Methylenblau tropfenweise bis zur (10 Sekunden lang) bleibenden Blaufärbung titriert wurden, so wurden ebenfalls 24,2 cm³ Methylenblau verbraucht; die Methode ist also brauchbar.

Der Mimosa-Farbstoff liess sich nun titrieren, indem er zunächst mit einem grösseren Überschuss Titantrichlorid 15 Minuten am Rückflusskühler gekocht und dann in der angegebenen Weise zurücktitriert wurde.

Primulin-Mimosa, Pr—N = N—NH—Pr. 50 gr technisches 28,5-proz. Primulin wurden in heissem Wasser gelöst und auf 700 cm³ gestellt. Die eine Hälfte dieser Lösung wurde während zwei Stunden bei 0—5° mit 10,5 cm³ 20-proz. Nitritlösung und 8 cm³ konz. Salzsäure diazotiert. Die andere Hälfte wurde mit 8 gr Soda und 8 cm³ konz. Ammoniak gelöst und unter Rühren bei 5° langsam mit der Diazoverbindung versetzt. Es wurde noch weitere zwei Stunden bei 3—5° gerührt, über Nacht stehen gelassen und

¹⁾ Soc. **125**, 1537 (1924).

²⁾ Diese Menge wurde gewählt, weil sie der maximal in unseren Versuchen möglichen Menge Arylhydrazin entspricht.

dann allmählich erwärmt. Schliesslich wurden bei 80° 100 gr Kochsalz in kleinen Portionen zugesetzt, worauf sich beim Erkalten der Farbstoff in gut filtrierbarer Form abschied.

Chloramingelb FF und G. Zur Reinigung wurden je 20 gr technischer Farbstoff mit 300 cm³ Wasser und 300 cm³ Alkohol 15 Minuten gekocht und rasch filtriert. Der bei ein- bis zweitägigem Stehen abgeschiedene Farbstoff wurde abgesaugt, auf Ton gebracht und dann bei 80—100° zur Konstanz getrocknet. Die Ausführung der Titration ist im theoretischen Teil beschrieben.

Kongorot. Je 30 gr eines hochprozentigen Präparates (*Sandoz*) wurden in 350 cm³ kochendem destilliertem Wasser gelöst und nach Zusatz von 500 cm³ Alkohol nochmals aufgekocht. Die Lösung liess sich gut durch ein grosses Faltenfilter filtrieren. Am nächsten Tag wurden die abgeschiedenen Krystalle abgesaugt und das Umkrystallisieren weitere zwei Mal wiederholt. Der gut krystallisierte Farbstoff zeigte nach Aufbewahren im Vakuum über Schwefelsäure und Ätznatronstücken einen Gehalt von 96%, nach dem Trocknen bei 100—110° einen Gehalt von 99% an reinem Kongorot.

Basel, Anstalt für organische Chemie.

Nachweis des krystallinen Charakters der Acetyl-cellulose

(Roentgen-spektrometrische Untersuchung)

von E. Ott.

(22. II. 26.)

Die Acetyl-cellulose ist schon mehrfach roentgen-spektrographisch untersucht worden, um den krystallinen Charakter derselben nachzuweisen, aber immer mit negativem Resultat. *R. O. Herzog*¹⁾ findet bei der Aufnahme das Bild eines amorphen Körpers. Das Diagramm zeigt nur einen Hof um den Durchstosspunkt. *J. R. Katz*²⁾ hat die von *K. Hess*³⁾ dargestellten Krystalle von Acetyl-cellulosen untersucht und findet ebenfalls keine Interferenzen. Dieses Ergebnis ist höchst überraschend, ja unwahrscheinlich; der Autor legt aber auch wegen experimenteller Schwierigkeiten dem Resultat keine grössere Sicherheit bei. Die erwähnten Ergebnisse sind auch besonders deshalb auffallend, weil andere, analoge Cellulose-ester sich bei der Roentgenuntersuchung als krystallisiert erwiesen haben.

Von diesen Zweifeln ausgehend, wurde nun nochmals die Triacetyl-cellulose mehrmals roentgenometrisch untersucht, und zwar wurde vorerst ein Präparat verwendet, das durch *P. Karrer*⁴⁾ auf besonders schonende Weise dargestellt wurde.

Es hat sich dabei gezeigt, dass das Roentgendigramm der Acetyl-cellulose das einer krystallisierten Substanz ist.

¹⁾ B. 53, 2164 (1920); Naturwissenschaften 9, 320 (1921); Koll. Z. 35, 201 (1924).

²⁾ Ergebnisse der exakt. Naturwissenschaften, 4, 164 (1925).

³⁾ A. 444, 266—287 (1925).

⁴⁾ Die Herstellung dieser Acetyl-cellulose ist beschrieben in: *P. Karrer*, Polymere Kohlenhydrate, S. 176 (Leipzig 1925).

Allerdings sind die Interferenzlinien ziemlich verschwommen, was auf geringe Grösse der Kryställchen hindeutet. Ferner ist die Intensität der Linien gering, so dass es verständlich ist, weshalb sich die Erscheinung lange der Beobachtung entzogen hat. Zur Kontrolle wurde auch noch die im Handel erhältliche Acetylcellulose von *Kahlbaum* untersucht und ebenfalls das Vorhandensein von Krystallen festgestellt, nur sind die Linien des Roentgendiagramms noch viel stärker verschwommen als beim ersten Präparat.

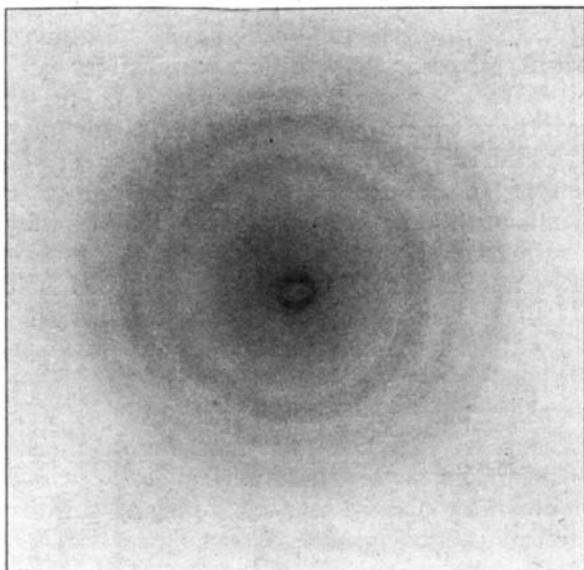


Fig. 1.

Das beigegefügte Diagramm (Fig. 1, reproduziert in natürlicher Grösse) wurde aufgenommen mit Kupferstrahlung und einem Abstand von 51,0 mm zwischen Substanz-Zentrum und photographischer Platte. Sämtliche Linien sind von geringer Intensität. Die folgende Zusammenstellung zeigt die Durchmesser der Interferenzkreise und daneben die daraus berechneten Glanzwinkel. Die Genauigkeit ist wegen der Breite der Linien nicht gross.

Acetyl-cellulose (Fig. 1)	
14,6 mm	4° 4,5'
19,3 mm	5° 21,5'
24,0 mm	6° 37'
32,0 mm	8° 42,5'
42,6 mm	11° 20'
52,0 mm	13° 30,5'

Es wurden auch Aufnahmen mit halb so grossem Abstand gemacht, die dasselbe Resultat liefern.

Damit ist also erwiesen, dass die Acetyl-cellulose krystallisiert ist.

Zürich, Physikal. Institut der Eidgen. Techn. Hochschule,
19. Februar 1926.

Über chemische Reduktion von Kaffein und Theobromin zu den Desoxykörpern

von Fr. Fichter und Walter Kern.

(30. I. 26.)

Als es *Julius Tafel* 1899 im Verlauf seiner Untersuchungen über die elektrolytische Reduktion gelang, im Kaffein an präparierten reinen Bleikathoden in stark schwefelsaurer Lösung den Sauerstoff einer Carbonylgruppe durch zwei Wasserstoffatome zu ersetzen und so das Desoxy-kaffein¹⁾ zu gewinnen, so glaubte er, dass eine derartige Hydrierung nur durch die leistungsfähige elektrochemische Methode zu erzwingen sei. Er dehnte die Reaktion auf das Theobromin²⁾, die Harnsäure³⁾ und zahlreiche verwandte Verbindungen⁴⁾ aus; und seither werden die Desoxy-xanthine in den Lehrbüchern der Elektrochemie als spezifische Beispiele der einzigartigen Wirksamkeit von Kathoden mit hoher Überspannung in Anspruch genommen.

Bei Gelegenheit von Studien über das Wesen der *Kolbe'schen* Kohlenwasserstoffsynthese wurde die Forderung aufgestellt⁵⁾, dass jede elektrochemische Reaktion an unangreifbaren Elektroden mit rein chemischen Mitteln nachgeahmt werden kann, und dass sich umgekehrt jede (in wässriger Lösung verlaufende) chemische Reaktion auch elektrochemisch erzwingen lässt, wenn nur das nötige Potential erreicht wird. Dieser Grundsatz hat uns unter anderm den Weg gewiesen zur elektrochemischen Darstellung der Perphosphate und der Phosphormonopersäure⁶⁾, die vorher nur mit Hilfe von Wasserstoffperoxyd zugänglich waren; andererseits leitete er uns zur Gewinnung von Persulfaten aus Bisulfaten ohne Elektrolyse, mit Hilfe von gasförmigem Fluor⁷⁾. Die angeführten beiden Beispiele betreffen Fälle von Oxydationen; aber der Grundsatz gilt geradesogut für Reduktionen, und das hat uns dazu veranlasst, die Darstellung von Desoxy-xanthinen auf rein chemischem Weg zu versuchen. Sie gelingt in der Tat ohne besondere Schwierigkeit durch Reduktion von Kaffein

¹⁾ *Thomas B. Baillie* und *Julius Tafel*, B. **32**, 75; 3206 (1899); *C. F. Boehringer & Söhne*, DRP. 108577 (1898). Frdl. **5**, 862, erloschen 1905.

²⁾ *Julius Tafel*, B. **32**, 3194 (1899).

³⁾ *Julius Tafel*, B. **34**, 258; 1181 (1901).

⁴⁾ *Julius Tafel* und *Julius Dodt*, B. **40**, 3752 (1907); wir haben nur die wichtigsten Stellen zitiert.

⁵⁾ *Fr. Fichter* und *Eduard Krummenacher*, Helv. **1**, 150 (1918).

⁶⁾ *Fr. Fichter* u. *Jakob Müller*, Helv. **1**, 297 (1918); *Fr. Fichter* u. *A. Rius y Miró*, Helv. **2**, 3 (1919).

⁷⁾ *Fr. Fichter* und *Karl Humpert*, Helv. **6**, 640 (1923).

und von Theobromin mit gutem Zinkstaub in salzsaurer oder bromwasserstoffsaurer Lösung. Bei der Harnsäure haben wir einstweilen die Hemmnisse, die in ihren Löslichkeitsverhältnissen liegen, noch nicht überwinden können. Die von *J. Tafel*¹⁾ angeführte Tatsache, dass *Emil Fischer*²⁾ auch bei monatelanger Einwirkung von Natriumamalgam keine Reduktion der Harnsäure habe bewerkstelligen können, darf aber nicht von weiteren Versuchen abschrecken; denn *Tafel's* elektrochemische Methode arbeitet in stark saurer, nicht in alkalischer Lösung, und diese Bedingung muss bei der chemischen Nachahmung des Versuchs beibehalten werden.

Desoxy-kaffein.

Man löst 15 gr Kaffein in 130—180 cm³ konz. Salzsäure, erwärmt, wenn nötig, auf dem Wasserbade gelinde und trägt reinen Zinkstaub (*Kahlbaum*) in Anteilen ein, wobei die Temperatur sich bis zu 70° steigert. Nach beendeter stürmischer Reaktion wird die Lösung noch 12 Stunden der Ruhe überlassen, dann vom unangegriffenen Zinkstaub abfiltriert und mit Natronlauge alkalisiert; der grösste Teil des Zinkions fällt als Hydroxyd aus, der kleinere geht als Zinkat in Lösung. Sowohl das Filtrat als der Zinkhydroxydniederschlag werden mit Chloroform erschöpfend ausgezogen (letzterer nach dem Trocknen; Extraktion im *Soxhlet*), und das erhaltene Gemisch von Kaffein und Desoxy-kaffein nach *J. Tafel*³⁾ getrennt, auf Grund der stärker basischen Eigenschaften des Desoxykörpers. Das Desoxy-kaffein wird dreimal aus Essigester umkrystallisiert; es scheidet sich mit einer Molekel Krystallwasser ab und schmilzt bei 115° (*Tafel* fand bei raschem Erhitzen gegen 118°).

0,7281 gr Subst. verloren bei 100° 0,0675 gr H₂O

C₈H₁₂ON₄ · H₂O Ber. H₂O 9,09%

Gef. „ 9,27%

Das wasserfreie Präparat schmolz bei 146° (*J. Tafel*: 147—148°).

0,1124 gr Subst. gaben 32,8 cm³ N₂ (24,5°, 736 mm)

C₈H₁₂ON₄ Ber. N 31,28%

Gef. „ 31,40%

Folgende Zusammenstellung (Tabelle 1) zeigt die Ausbeuten bei Variation der Verhältnisse; beim dritten Versuch wurde während der Reduktion Chlorwasserstoffgas eingeleitet, beim vierten wurde an Stelle von Salzsäure konzentrierte Bromwasserstoffsäure angewandt.

Die Reduktion des Kaffeins ist um so sicherer zu erzielen, je lebhafter die Wasserstoffentwicklung verläuft; 20- oder 10-proz. Salzsäure geben schlechte Ausbeuten. Mit Schwefelsäure gelingt der Versuch nur mangelhaft: mit 30-proz. Säure erhält man etwas Desoxykaffein, mit 10- oder 50-proz. Säure aber nichts, weil der Angriff des Zinks im einen Fall durch die zu niedrige, im andern Fall durch die zu

¹⁾ B. 34, 258 (1901).

²⁾ B. 17, 329 (1884).

³⁾ B. 32, 75 (1899).

hohe Konzentration der Säure verlangsamt wird. Konzentrierte Bromwasserstoffsäure erlaubt wegen ihres höhern Siedepunktes die Reaktion zu rascherem Verlauf zu steigern.

Tabelle 1

Kaffein angewandt	zurück	Säure	Temp. und Dauer	Desoxykaffein	Ausbeute bezogen auf das angegriffene Kaffein
1. 15 gr	10 gr	140 cm ³ konz. HCl	9 Std. 45 ^o 12 Std. 20 ^o	1,28 gr	27,4%
2. 15 gr	9,5 gr	180 cm ³ konz. HCl	10 Std. 50 ^o 12 Std. 15 ^o	1,68 gr	32,8%
3. 15,9 gr	8 gr	130 cm ³ konz. HCl HCl-gas eingeleitet	9 Std. 50 ^o 12 Std. 20 ^o	2,30 gr	31,2%
4. 15 gr	11,0 gr	120 cm ³ konz. HBr	8 Std. 40 ^o 12 Std. 20 ^o	1,68 gr	44,9%

Desoxy-theobromin.

Man löst 10 gr Theobromin in 150—200 cm³ konz. Salzsäure und reduziert dann im Verlauf von 8 Stunden durch allmähliches Eintragen von 50—60 gr Zinkstaub bei 50—70^o; oberhalb 70^o und unterhalb 50^o erhält man schlechte Ausbeuten. Nach 12-stündigem Stehen wird mit starker Natronlauge oder Kalilauge unter Kühlung (die Temperatur soll nicht über 40^o steigen) neutralisiert, und der Niederschlag, der Desoxy-theobromin, Zinkhydroxyd und Alkalichlorid enthält, abgesaugt und im Vakuum getrocknet. Das in Alkohol leicht lösliche Desoxy-theobromin wird dem Gemisch im Soxhlet-Apparat entzogen; beim starken Einengen der alkoholischen Lösung krystallisiert Desoxy-theobromin aus. Beim Reinigen durch Umkrystallisieren aus Wasser bleibt viel Desoxy-theobromin in der Mutterlauge; aus dieser kann es mit Hilfe von Pikrinsäurelösung als Pikrat gefällt werden. Das erhaltene Desoxy-theobromin krystallisiert aus Wasser mit zwei Molekeln Krystallwasser, die es bei 100—120^o verliert; seine wässrige Lösung entfärbt sowohl Permanganatlösung als Bromwasser.

0,1038 gr Subst. gaben 25,7 cm³ N₂ (16^o, 738 mm)

0,6565 gr Subst. verloren bei 100—120^o 0,1147 gr H₂O

C₇H₁₀ON₄ · 2 H₂O Ber. N 27,72 H₂O 17,82%

Gef. „ 27,88 „ 17,48%

Das wasserfreie Desoxy-theobromin schmilzt unscharf von 210 bis 215^o (*J. Tafel*¹⁾ 200—215^o).

0,1294 gr Subst. gaben 38,6 cm³ N₂ (17^o, 742 mm)

C₇H₁₀ON₄ Ber. N 33,73%

Gef. „ 33,62%

¹⁾ B. 32, 3194 (1899).

Das Desoxy-theobromin-pikrat ist sehr schwer löslich; es schmolz unter Zersetzung bei 205° (*J. Tafel* 205°, Zers.).

0,1065 gr Subst. gaben 23,2 cm³ N₂ (14°, 743 mm)

C₁₃H₁₃O₃N₇ Ber. N 24,81%

Gef. „ 24,92%

Auch bei diesem Beispiel mag eine tabellarische Aufstellung (Tabelle 2) einen Überblick über die Ausbeuten vermitteln:

Tabelle 2

Ausgangsmaterial: jeweils 10 gr Theobromin.

Säure	Temperatur und Dauer	Ausbeute		Gesamt-ausbeute
		Desoxy-theobromin C ₇ H ₁₀ ON ₄ · 2 H ₂ O	Desoxy-theobromin-pikrat	
1. 220 cm ³ konz. Salzsäure	8 Std. 50—70°	4 gr	—	35,6%
	12 Std. 15°			
2. „	8 Std. 80—90°	wenig	—	—
	12 Std. 20°			
3. „	8 Std. 30—40°	1 gr	—	8,9%
	12 Std. 20°			
4. „	8 Std. 5—15°	1,5 gr	—	13,4%
	12 Std. 17°			
5. 150 cm ³ konz. Salzsäure; HCl-gas eingeleitet	8 Std. 50—70°	1,2 gr	7 gr	42,6%
	12 Std. 20°			
6. „	8 Std. 50—70°	3,2 gr	3,4 gr	44%
	12 Std. 20°			
7. „	24 Std. 50—70°	—	7 gr	31,9%
8. „	8 Std. 50—70°	2,6 gr	1,8 gr	31,35%
	36 Std. 20°			

An Rohprodukt erhielten wir in den besten Versuchen ca. 6 gr, entsprechend 50—60% Ausbeute. *J. Tafel* bekam 60—70%, das DRP. 108577 spricht von 60%. Um bei der Aufarbeitung der stark sauren Reduktionsflüssigkeit an Lauge zu sparen, wurde gelegentlich zuerst im Vakuum eingedampft und dann erst neutralisiert. Die Ausbeute verminderte sich dadurch bei einem Ansatz entsprechend Versuch 6 auf 30,1%, aber der Laugenverbrauch ist viel geringer.

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, September 1925.

Bei der Redaktion eingelaufene Bücher:

Livres reçus par la Rédaction:

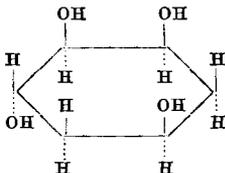
Kolloidchemie, von *Hans Wolfgang Behm*. Frankh'sche Verlagshandlung, Stuttgart; Kosmos, Gesellschaft der Naturfreunde 1925.

Errata.

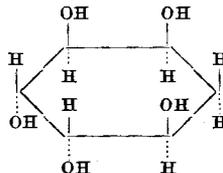
Helv. **8**, 926 (1925). Lire au lieu des chiffres publiés, les valeurs rectifiées ci-dessous:

<i>p</i>	+ 9,0°	- 20°	- 60°	- 78,6°
40				0,840
80			0,7465	
100		0,829		
140	0,8485			

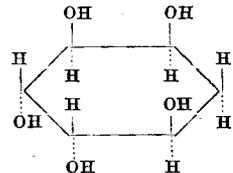
Helv. **9**, 117 (1926). Lies an Stelle von



Formel 8 für Quercit

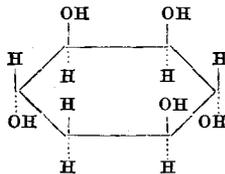


d-Inosit

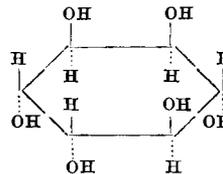


Formel 9 für Quercit

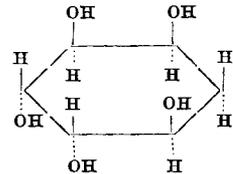
die richtigen Formeln



Formel 8 für Quercit



d-Inosit



Formel 9 für Quercit.

Liste bibliographique
des travaux de chimie faits en Suisse
1925.

Octobre

284. *Baur (Emil)*. Über die Messung einzelner Phasengrenz-Potentiale. Zürich. Physik.-chem. Lab. der Techn. Hochschule. — Z. El. Ch. **31**, 514.
285. *Bistrzycki (A.)* und *Risi (Joseph)*. Über die Einwirkung von Benzilsäure und von Anisilsäure auf Thiophenole. Freiburg. I. Chem. Lab. der Univ. — Helv. **8**, 582.
286. *Bloch (Br.)* und *Schaaf (F.)*. Pigmentstudien. Zürich. Dermatol. Klinik der Univ. — Bioch. Z. **162**, 181.
287. *Brunner (Edwin)*. Die thermische Zersetzung der Acetyl-peroxyd-bernsteinsäure. Basel. Anstalt für anorg. Ch. — Helv. **8**, 651.
288. *Cherbuliez (E.)* et *Sulzer (G.)*. Dérivés formaldéhydiques de la succinimide. Genève. Lab. de ch. org. de l'Univ. — Helv. **8**, 567.
289. *Cherbuliez (Emile)* et *Wahl (Robert)*. Sur le dosage des acides aminés formés par l'hydrolyse des protides. Le dosage global. Genève. Lab. de ch. org. de l'Univ. — Helv. **8**, 571.
290. *Diesbach (Henri de)* et *Strebel (Karl)*. Les dibenzoyl-xylènes et les dinaphthan-thracène-diquinones. Fribourg. Lab. de ch. II de l'Univ. — Helv. **8**, 556.
291. *Diesbach (Henri de)* et *Zurbriggen (German)*. Recherches sur les dérivés des acides cumidiniques et pyromellithique. Fribourg. Lab. de ch. II de l'Univ. — Helv. **8**, 546.
292. *Duparc (L.)*, *Wenger (P.)* et *Urfer (Ch.)*. Recherches sur la catalyse gazeuse au moyen des métaux du groupe du platine. Genève. Lab. de ch. anal. de l'Univ. — Helv. **8**, 609.
293. *Errera (J.)* et *Henri (Victor)*. Propriétés optiques des isomères éthyléniques. Zurich. — C. r. **181**, 548.
294. *Escher (Heinrich H.)*. Über die Isolierung natürlicher krystallisierter Lecithine. Zürich. Pharmakol. Inst. der Univ. — Helv. **8**, 686.
295. *Hodel (Ernst)*. Zur Biochemie der Erdalkalien. Basel. Physiol.-chem. Anstalt. — Helv. **8**, 514.
296. *Kehrmann (F.)* et *Haenny (Edouard)*. Quelques dérivés de la phénazine. Lausanne. Lab. org. de l'Univ. — Helv. **8**, 676.
297. *Kehrmann (F.)* und *Listwa (Leo)*. Über das 18te Isomere des Rosindulins. Lausanne. Org. Lab. der Univ. — Helv. **8**, 655.
298. *Kehrmann (F.)* et *Safar (Ibrahim)*. Sur quelques amino-azines dérivées de la naphthaline. Lausanne. Lab. org. de l'Univ. — Helv. **8**, 668.
299. *Kehrmann (F.)* et *Stanoyévitch (Lioubiza)*. Synthèse totale de l'induline 6 B. Lausanne. Lab. org. de l'Univ. — Helv. **8**, 661.
300. *Kehrmann (F.)* et *Stanoyévitch (Lioubiza)*. Sur le monophényl-tétraminobenzène et quelques-uns de ses dérivés. Lausanne. Lab. org. de l'Univ. — Helv. **8**, 663.

301. *Kohlschütter (V.) und Egg (Carla)*. Über somatoide Bildungsformen. Bern. Anorg. Lab. der Univ. — Helv. **8**, 457.
302. *Kohlschütter (V.) und Egg (Carla)*. Über Änderungen des Habitus und der Modifikation von Calciumcarbonat durch Lösungsgenossen. Bern. Anorg. Lab. der Univ. — Helv. **8**, 470.
303. *Laar (J. J. van)*. Über die aus den Dampfspannungen berechneten Werte von \sqrt{a} bei den reinen Alkalimetallen und bei den Alkalihaloiden, in bezug auf die additiven Eigenschaften dieser Grösse. Tavel-sur-Clarens. — Z. anorg. Ch. **148**, 235.
304. *Maeder (Rudolf)*. Pharmakochemische und physiologische Untersuchung der Cortex Frangulae unter besonderer Berücksichtigung des wirksamen Hauptbestandteils, des Glucofrangulins. Diss. Basel (Dr. Casparis).
305. *Messerle (N.)*. Der Cholesteringehalt der Gewebe von blausäurevergifteten, von beriberikranken und von gesunden Tauben. Zürich. Physiol. Inst. der Univ. — Z. physiol. Ch. **149**, 103.
306. *Oesterle (O. A.) und Wander (G.)*. Über das Hesperidin einiger Pflanzen. Bern. Wissenschaftl. Lab. der Dr. A. Wander A.-G. — Helv. **8**, 519.
307. *Panchaud (L.)*. Sur l'augmentation anormale de l'indice de réfraction du sérum chlorocalcique des laits aigris. Genève. Lab. cant. — Le Lait **5**, 777.
308. *Pictet (Amé), Scherrer (Werner) et Helfer (Louis)*. Sur la présence de l'argon dans les cellules vivantes. Genève. Lab. de ch. org. de l'Univ. — Helv. **8**, 537.
309. *Plüss (W.)*. Recherches sur la déshydratation catalytique des systèmes phénols-alcools. Les systèmes naphhtols-alcools. Genève. Lab. de ch. techn. et théor. de l'Univ. — Helv. **8**, 507.
310. *Pritzker (J.) und Jungkunz (Rob.)*. Über Hypocras und Claret. Basel. — Techn. u. Ind. **1925**, 164, 191.
311. *Randon (Paul)*. Etude physico-chimique des réactifs de saponification employés dans l'industrie. Thèse. Genève. (Prof. Briner).
312. *Reverdin (Frédéric)*. Sur l'o-nitro-toluène-p-sulfonyl-p-phénétidine et ses produits de nitration. Genève. Lab. de ch. org. de l'Univ. — Helv. **8**, 602.
313. *Rivier (H.) et Richard (P.)*. De l'action de quelques chlorures dérivés de l'acide carbonique sur la diméthylaniline. Neuchâtel. Lab. de ch. de l'Univ. — Helv. **8**, 490.
314. *Ruzicka (L.), Meyer (Jules) und Pfeiffer (M.)*. Über den Abbau der Abietinsäure mit Kaliumpermanganat und Ozon. Zürich. Chem. Inst. der Techn. Hochschule und Genf, Lab. der Firma M. Naef & Cie. — Helv. **8**, 637.
315. *Ruzicka (L.) und Pfeiffer (M.)*. Zur Frage der Anhydridbildung und der Salpetersäureoxydation der Abietinsäure. Zürich, Chem. Inst. der Techn. Hochschule und Genf, Lab. der Firma M. Naef & Cie. — Helv. **8**, 632.
316. *Safar (Ibrahim)*. Sur quelques matières colorantes organiques dérivées de la naphthaline. Thèse. Lausanne (Prof. Kehrman).
317. *Scherrer (Werner)*. Sur la présence de l'argon dans les cellules vivantes. Thèse. Genève (Prof. Pictet).
318. *Seiler (K.)*. Über Fixanalsubstanzen. Bern. — Schw. Ap. Z. **63**, 577, 597.
319. *Staudinger (H.)*. Über Explosionen mit Alkalimetallen. — Z. El. Ch. **31**, 549.
320. *Treadwell (W. D.) und Köhl (A.)*. Über die elektrometrische Titration des Fluorions. Zürich. Chem.-anal. Lab. der Techn. Hochschule. — Helv. **8**, 500.
321. *Wenger (P.) et Müller (M.)*. A propos de la séparation du zirconium d'avec le fer. Genève. Lab. de ch. anal. de l'Univ. — Helv. **8**, 512.
322. *Zetzsche (Fritz) und Arnd (Olga)*. Der Einfluss von Phosphoroxychlorid auf die katalytische Reduktion der Säurechloride. Bern. Inst. für org. Ch. — Helv. **8**, 591.

323. *Zetzsche (Fritz) und Loosli (Alfred)*. Bildung und Altern der Schriftzüge. Bern. Inst. für org. Ch. der Univ. — A. **445**, 283.
324. *Zetzsche (Fritz), Silbermann (Hugo) und Vieli (Georg)*. Beitrag zur Bildung von Phenolaten durch Metalle. Bern. Inst. für org. Ch. — Helv. **8**, 596.

Novembre.

325. *Acklin (Oskar)*. Zur Biochemie des Bacterium pyrocyanum. Zürich. Hygien.-bacteriol. Inst. der Techn. Hochschule und Prom.-Arbeit. — Bioch. Z. **164**, 312.
326. *Arbenz (E.)*. Zum Nachweis der gebleichten Mehle. Bern. Lab. des Gesundheitsamtes. — Mitt. **16**, 200.
327. *Balavoine (P.)*. De la sensibilité du goût à l'acide sulfureux dans les vins. Genève. Lab. cantonal. — Mitt. **16**, 133.
328. *Bruson (Herman Alexander)*. Über hochpolymerisierte Kohlenwasserstoffe. Die Polymerisation von Cyclopentadien und Inden. Prom.-Arbeit T. H. Zürich (Prof. Staudinger).
329. *Eder (R.) und Schneider (W.)*. Zur Wertbestimmung der Aloe. Zürich. — Schw. Ap. Z. **63**, 630, 644, 660, 669.
330. *Ephraim (Fritz)*. Über Additionsverbindungen von Chlorwasserstoff und Schwermetallsulfaten. Bern. Anorg. Lab. der Univ. — B. **58**, 2262.
331. *Gubler (August W.)*. Die Methylenderivate des α -Menthons. Diss. Basel (Prof. Rupe).
332. *Guggenbühl (Gustav A.)*. Über Kondensation von Isatin-7-carbonsäure mit Phenylhydroxylamin. Einwirkung von Thionylchlorid auf Isatin-phenylhydroxylamin. Diss. Basel (Prof. Rupe).
333. *Haenny (Edouard)*. Sur quelques dérivés de la phénazine. Thèse. Lausanne (Prof. Kehrman).
334. *Hafner (E. A.)*. Zur Nomenklatur der Serumeiweisskörper und der verschiedenen Serumviskositäten. Basel. Physiol.-chem. Anstalt der Univ.-Bioch. Z. **165**, 29.
335. *Jungkunz (Rob.)*. Zur Frage der Haltbarkeit von Natriumthiosulfatlösungen. Basel. — Seifensieder-Ztg. **52**, 932, 951.
336. *Karrer (P.)*. Einführung in die Chemie der polymeren Kohlenhydrate. (Leipzig) Zürich.
337. *Köchling (Hans)*. Über Versuche zur Darstellung eines künstlichen Ferments zur Glycolyse. Prom.-Arbeit T. H. Zürich (Prof. Baur).
338. *Krebsler (Adolf)*. Über die katalytische Disulfurierung des Anthrachinons. Prom.-Arbeit T. H. Zürich (Prof. Pierz).
339. *Kreis (Hans)*. Neuer Apparat zur Wasserbestimmung. Basel. Lab. des Kantons-Chemikers. — Schw. Ap. Z. **63**, 671.
340. *Laar (J. J. van)*. Über die kritischen Temperaturen und Drucke der Alkalihaloide, auch aus der molekularen Oberflächenspannung, und theoretische Betrachtungen über den Temperaturkoeffizient dieser Grösse. Tavel sur Clarens. — Z. anorg. Ch. **149**, 324.
341. *Lätt (Bertha)*. Die Reaktionen des p-Phenylendiamins mit Formaldehyd und Wasserstoffsperoxyd. Bern. Univ. — Fermentforschung **8**, 359.
342. *Listwa (Leo)*. Über das 18. und 19. Isomere des Rosindulins. Diss. Lausanne (Prof. Kehrman).
343. *Mellet (R.) et Bischoff (M. A.)*. Application du phénomène de teinture à la revivification de textes lavés. Lausanne. — C. r. **181**, 868.
344. *Müller (Wilhelm)*. Nachprüfung des Verfahrens von Auerbach und Bodländer zur Unterscheidung von Honig und Kunsthonig. Bern. Lab. des Gesundheitsamtes. — Mitt. **16**, 198.
345. *Ott (E.)*. Über das Kieselsäure-Gel. Zürich. — Monatsbull. Schweiz. Gas- und Wasserfachm. **5**, 259.

346. *Perret (Alfred)*. L'oxyde de zinc sensibilisateur photochimique. Thèse E. P. Zürich (Prof. Baur).
347. *Pfeiffer (Max)*. Zur Kenntnis des Elemols, der Abietinsäure und der Amyrine. Prom.-Arbeit T. H. Zürich (Prof. Ruzicka).
348. *Rosenthaler (L.)*. Über ein Verfahren zur Bestimmung der Glycose, besonders im Harn. Bern. — Arch. Pharm. **263**, 518.
349. *Rosenthaler (L.)*. Phytochemische Notizen. Bern. — Arch. Pharm. **263**, 561.
350. *Rosenthaler (L.)*. Über die Einwirkung von Emulsin auf Amygdalin. Bern. Pharmazeut. Inst. der Univ. — Arch. Pharm. **263**, 563.
351. *Schenker (Fritz)*. Recherches sur quelques dérivés du propylène. Thèse. Genève (Dr. Goudet).
352. *Schetty (Alfred)*. Über die elektrochemische Oxydation von Naphthalin, α -Naphthol, α -Naphthochinon und α -Methylnaphthalin. Diss. Basel (Prof. Fichter).
353. *Schmid (A.)*. Die Prüfung und Beurteilung der Eikonserven hinsichtlich Verderbenheit. Frauenfeld. — Mitt. **16**, 137.
354. *Strebel (Carl)*. Versuche über eine neue Synthese von Anthrachinonderivaten durch Einwirkung von Brom auf o-Tolylphenylketone und Dibenzoylxylole. Diss. Freiburg (Prof. v. Diesbach).
355. *Sturm (Hermann)*. Versuche über die Bestimmung der Waschkraft von Seifen. Prom.-Arbeit T. H. Zürich (Prof. Bosshard).
356. *Tschopp (Emilio)*. Über β -Camphyl-propionsäure und Trimethylencamphanoxyd. Diss. Basel (Prof. Rupe).
357. *Vogler (Henry)*. Die katalytische Reduktion von Nitro- und Cyanderivaten. Diss. Basel (Prof. Rupe).
358. *Widmer (A.)*. Die mikroanalytische Bestimmung der flüchtigen Säure in Obstwein und Wein. Wädenswil. — Mitt. **16**, 161.
359. *Zwický (F.)*. Zur Theorie der spezifischen Wärme der Elektrolyten. Zürich. — Physikal. Ztschr. **26**, 664. A. P.

**Zur Kenntnis des Kohlenstoffringes IV¹⁾.
Über die Gewinnung des Cyclo-nonanon aus Sebacinsäure**

von **L. Ruzicka** und **W. Brugger²⁾**.

(11. II. 26.)

Eine Verbindung, die einen Kohlenstoff-neunerring enthalten würde, ist bisher weder in der Natur aufgefunden worden, noch synthetisch zugänglich gewesen. Es ist zwar eine Reaktion beschrieben worden, die Zersetzung des sebacinsäuren Calciums, bei der Cyclo-nonanon entstehen könnte (und wohl auch tatsächlich in kleiner Menge entsteht), aber irgendein experimenteller Beweis für das Vorliegen dieses Körpers wurde noch nicht erbracht³⁾.

Schon *Chiozza* und *Calvi⁴⁾*, ferner *Petersen⁵⁾* sowie *Dale* und *Schorlemmer⁶⁾* untersuchten die Zersetzung sebacinsäuren Calciums, ohne dabei aber ein nennenswertes Resultat erzielt zu haben⁷⁾. Erst *Zelinsky⁸⁾* isolierte bei dieser Reaktion in etwa 1-proz. Ausbeute ein Keton (oder vielmehr ein Ketongemisch), das ungefähr auf Cyclo-nonanon stimmende Analysenwerte aufwies und ein bei ca. 105⁰ schmelzendes Semicarbazon mit richtigem Stickstoffgehalte lieferte. Die Daten des Ketons waren $d_4^{22,5} = 0,8665$ und $n_D^{22,5} = 1,4412$, und die sich daraus ergebende Molekularrefraktion liegt um 1,07 über der für Cyclo-nonanon berechneten. *Zelinsky* führte noch das Keton in den nicht näher untersuchten Alkohol über, woraus durch Erhitzen mit Jodwasserstoff das Jodid und aus letzterem durch Reduktion mit Natrium und Alkohol der Kohlenwasserstoff (das vermeintliche Cyclo-nonan) hergestellt wurde. *Zelinsky* gab keinen Konstitutionsbeweis für die so erhaltenen Produkte an. *Willstätter* und *Bruce⁹⁾* machten schon darauf aufmerksam, dass das „Cyclo-nonan“ *Zelinsky's* in seinen physikalischen Konstanten stark aus der Reihe der Cyclo-paraffine herausfällt und insbesondere eine viel zu geringe Dichte aufweist.

Willstätter und *Kametaka¹⁰⁾* untersuchten etwa gleichzeitig wie *Zelinsky* die Zersetzung des sebacinsäuren Calciums. Sie bestätigten

¹⁾ Abhandl. III. Helv. **9**, 339 (1926).

²⁾ Vergl. *Brugger*, Diss. Zürich E. T. H. 1926.

³⁾ Trotzdem findet man in verschiedenen Lehr- und Handbüchern Cyclo-nonan-derivate angeführt. Vergl. z. B. *Beilstein-Prager-Jacobson*, Organische Chemie, Bd. VII. 27 (1910).

⁴⁾ A. **91**, 110 (1854).

⁵⁾ A. **103**, 184 (1857).

⁶⁾ A. **199**, 149 (1879).

⁷⁾ Es sei nur nebenbei bemerkt, dass verschiedene Angaben und Behauptungen in diesen Abhandlungen nicht stichhaltig sind; beim damaligen Stand der Chemie war übrigens eine erspriessliche Bearbeitung des Themas unmöglich.

⁸⁾ B. **40**, 3277 (1907).

⁹⁾ B. **40**, 3980 (1907).

¹⁰⁾ B. **40**, 3876 (1907).

die Richtigkeit der von letzterem Forscher erhaltenen Resultate und versuchten nur noch die Konstitution des erhaltenen Ketons, das nach erfolgter Regenerierung aus dem Semicarbazon fürs Cyclo-nonanon stimmende Analysenwerte lieferte, durch eine Oxydation zu prüfen. *Willstätter* und *Kametaka* erhielten dabei nur sehr wenig einer krystallisierten Säure, deren Smp. nicht über 99° zu bringen war und die anscheinend mit keiner bekannten Dicarbonsäure identifiziert werden konnte. Es wurde daraus die Schlussfolgerung gezogen: „Falls also das Keton den Ring von neun Kohlenstoffatomen enthält, so ist es noch unrein¹⁾. In der Tat entstand bei der Destillation des Calciumsalzes aus *Kahlbaum*'scher Sebacinsäure auch viel Azelaon.“ Letztere Behauptung ist allerdings durch keine experimentellen Angaben gestützt und daher mit umso grösserer Vorsicht aufzunehmen, als damals die Eigenschaften des reinen Azelaons (Cyclo-octanon) noch unbekannt waren²⁾. Diese wurden etwa gleichzeitig mit obigen Publikationen von *Wallach*³⁾ angegeben. Vergleicht man nun die physikalischen Konstanten des Cyclo-octanons, die sich denen der bekannten monocyclischen Ketone mit niedrigerer Ringgliederzahl anschliessen (vergl. beistehende Tabelle, deren Werte 1—4 z. T. ausgehend von den *Wallach*'schen Angaben durch Umrechnung auf 20° gewonnen sind), mit den von *Zelinsky* für das vermeintliche Cyclo-nonanon angegebenen, so wird ohne weiteres klar, dass im Keton *Zelinsky*'s nur zu geringem Teil hätte Cyclo-nonanon enthalten sein können.

1. Cyclo-pentanon	$d_4^{20} = 0,9480$	$n_D^{20} = 1,4366$
2. Cyclo-hexanon	0,9478	1,4507
3. Cyclo-heptanon	0,9508	1,4608
4. Cyclo-octanon	0,9584	1,4694
5. Cyclo-nonanon	0,9560	1,4729

Wir haben das Cyclo-nonanon auf anderem Wege, durch Ring-erweiterung aus Cyclo-octanon hergestellt⁴⁾ und die beobachteten Konstanten (vergl. obige Tabelle unter 5) stimmen nun tatsächlich gut mit den zu erwartenden überein. Nachdem so reines Cyclo-nonanon bekannt war, versuchten wir, es auch durch direkte Cyclisierung der Sebacinsäure herzustellen. Und dafür kam in erster Linie die Zersetzung des Thoriumsalzes in Betracht, da andere früher versuchte Cyclisierungsreaktionen bei Sebacinsäure fehlschlagen. So

¹⁾ *Franke* und *Kienberger*, M. **33**, 1190 (1912) erwähnen bei der Diskussion obiger Reaktion: „Nach *Willstätter*'s Ansicht dürfte auch das Cyclo-nonanon *Zelinsky*'s ein durch Ringverengung gebildetes Isomeres desselben sein.“ Wir haben aber in den obigen Abhandlungen *Willstätter*'s eine in diesem Sinne zu deutende Meinungsäusserung nicht vorfinden können.

²⁾ Über die Nichtbildung dieses Ketons aus reiner Sebacinsäure vergl. weiter unten. Auch aus *Kahlbaum*'scher Sebacinsäure erhielten wir kein Azelaon.

³⁾ A. **353**, 327 (1907). ⁴⁾ Vergl. folgende Abhandlung.

erwähnt *Dieckmann*¹⁾ bei der Einwirkung von Natrium auf Sebacin-säure-ester keine cyclische Ketoverbindung erhalten zu haben. Und wenn *Aschan*²⁾ bei der trockenen Destillation der Sebacinsäure Spuren eines Ketons erhielt, dessen Semicarbazon bei 105° schmolz und daher als „identisch mit dem Cyclo-nonanon *Zelinsky's*“ erklärt wurde, so gelten auch für dieses Produkt die obigen Ausführungen. Da uns die Zersetzung der Thoriumsalze von Polymethylen-dicarbon-säuren in einer Reihe von Fällen eine glatte Isolierung der betreffenden Polymethylen-ketone erlaubte³⁾, so war Hoffnung vorhanden, dass diese Methode auch bei der Sebacinsäure von Erfolg sein werde.

Die für unsere Versuche angewandte Sebacinsäure wurde nach dem vor kurzem geschilderten Verfahren⁴⁾ auf Reinheit geprüft und sie erwies sich auch als vollkommen frei von homologen Dicarbon-säuren. Bei der Zersetzung des sebacinsäuren Thoriums unter Ein-haltung genau der gleichen Arbeitsbedingungen wie beim azelain-säuren Salz wird eine wesentlich kleinere Gesamtausbeute an Keton, etwa 3%, erhalten. Die Isolierung des Ketongemisches geschah in der Weise, dass die zwischen 60 und 120° (12 mm) siedenden Anteile der Zersetzungsprodukte mit Semicarbazid behandelt wurden. Das ölfreie Rohsemicarbazon schmilzt sehr unscharf zwischen 60 und 90°; es ist in Methylalkohol ziemlich leicht löslich und wenn man es wiederholt daraus umkrystallisiert, so bleibt der Smp. bei ca. 105° scheinbar konstant. Es ist dies der Smp., den die früheren Bearbeiter der Ketonbildung aus Sebacinsäure als den höchsten erreichten Smp. beim Umkrystallisieren angegeben hatten. Nimmt man zum weiteren Umkrystallisieren jedoch Benzol, so steigt der Smp., wenn nicht in zu konzentrierter Lösung gearbeitet wird, ziemlich rasch bis auf 178°, um dann konstant zu bleiben. Das so in sehr geringer Menge erhaltene Semicarbazon ist nach Analyse sowie Mischprobe mit dem gleichschmelzenden Semicarbazon des von uns durch Ringerweiterung erhaltenen Cyclo-nonanons identisch.

Da man so konstatierte, dass Cyclo-nonanon einen Teil des Ketongemisches bildet, wurde zur weiteren Orientierung das aus einem bei ca. 120° schmelzenden Semicarbazonpräparat regenerierte Keton fraktioniert destilliert und zwei Anteile davon vom Sdp. ca. 75° und ca. 90° (12 mm) wurden untersucht. Das spez. Gew. beider liegt etwas oberhalb 0,92, was auf einen hohen Gehalt an cyclischen Ketonen schliessen lässt. Bei der Oxydation mit Chromsäure lieferte die tiefer-siedende Fraktion reine Pimelinsäure und die höher siedende reine Azelainsäure. Letztere entstand aus dem Cyclo-nonanon und da uns Kontrollversuche zeigten, dass bei der Oxydation des Cyclo-nonanons Pimelinsäure nicht in einigemmassen leicht isolierbarer Menge gebildet wird, so brachte uns die Auffindung der Pimelinsäure in diesem Falle

¹⁾ A. 317, 49 (1901).

³⁾ Vergl. Helv. 9, 249 (1926).

²⁾ B. 45, 1603 (1912).

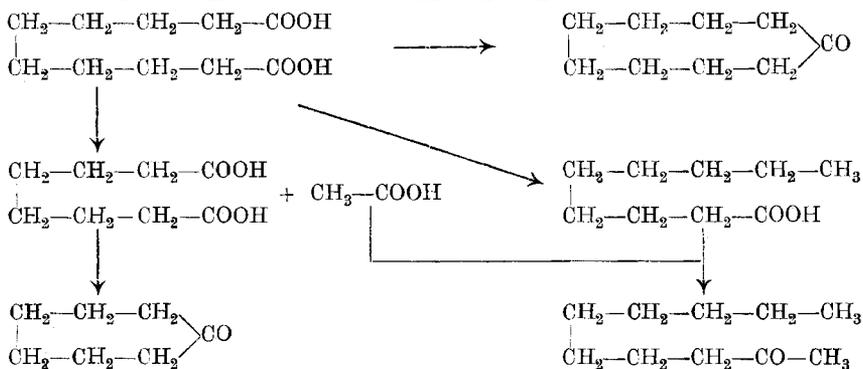
⁴⁾ Helv. 9, 346 (1926).

auf die Vermutung, dass auch dem Cyclo-nonanon in ähnlicher Weise, wie es beim Cyclo-octanon der Fall war, das um zwei Methylengruppen ärmere cyclische Keton, das Cyclo-heptanon beigemischt sein könnte, dessen normales Oxydationsprodukt ja die Pimelinsäure darstellt. Das war nun in der Tat der Fall.

Das aus sebacinsaurem Thorium entstehende Ketongemisch konnte dann auch nach dem früher für die Trennung des aus azelainsaurem Calcium gebildeten Gemisches leicht in vier Komponenten zerlegt werden, welche die nächst höheren Homologen jener darstellen. Die von 65—120° (12 mm) siedende Rohfraktion des Zersetzungsproduktes aus sebacinsaurem Thorium wurde durch Schütteln mit Natriumbisulfitlösung in zwei Teile getrennt, einen ersten, der eine Bisulfitverbindung gibt und einen zweiten, der mit Bisulfit nicht reagiert.

Der aus der Bisulfitverbindung regenerierte Ketonanteil siedet unscharf von ca. 65—100° (12 mm). Das bei ca. 70° siedende Produkt gibt bei der Oxydation reine Pimelinsäure und mit Semicarbazid reines Cyclo-heptanon-semicarbazon. Das oberhalb 90° (12 mm) siedende Keton enthält in grosser Menge Methyl-octyl-keton, das über das umkrystallisierte Semicarbazon in reiner Form gewonnen und identifiziert werden konnte. Im nicht mit Bisulfit reagierenden Ketonanteil konnten wieder durch fraktionierte Destillation und Semicarbazonherstellung zwei Ketone nachgewiesen werden. Die von 90—100° (12 mm) siedende Fraktion gab glatt reines Semicarbazon des Cyclo-nonanons und aus der über 100° (12 mm) siedenden Fraktion konnte ein Semicarbazon vom Smp. 173—175° erhalten werden, das mit dem des Cyclo-nonanons nicht identisch ist. Die geringe Menge desselben erlaubte bisher nicht zu entscheiden, ob hier ein einheitliches Produkt vorliegt, da auch die Analyse kein klares Resultat ergab.

Jedenfalls zeigt die Zersetzung sebacinsaurer Salze das gleiche Bild, das wir schon bei der Azelainsäure kennen gelernt haben und das hier durch eine Formelübersicht charakterisiert sei:



Die Sebacinsäure erleidet also bei der vorgenommenen Reaktion eine Zersetzung in den beiden gleichen Nebenrichtungen, die bei der

Azelainsäure beobachtet wurden. Unter Kohlendioxydabspaltung bildet sich Octancarbonsäure, die mit Essigsäure das Octyl-methyl-keton liefert, und andererseits entsteht unter Verlust von zwei Kohlenstoffatomen (wohl in Form von Essigsäure) Korksäure, die dann ins Cycloheptanon übergeht.

Ein Unterschied besteht im Vergleich mit der Zersetzung des azelainsauren Thoriums darin, dass aus dem gleichen sebacinsauren Salze verhältnismässig viel mehr der „Begleitketone“ gebildet werden. Es liegt dies einerseits in der schlechten Ausbeute an Cyclo-nonanon begründet, die sicher weniger als $\frac{1}{10}$ der des Cyclo-octanons beträgt und dann auch in der verhältnismässig guten Ausbeute bei der Cyclisierung der Korksäure. Für die Bildung der erhaltenen Menge Cycloheptanon genügt schon der Zerfall von höchstens 2% der Sebacinsäure in Korksäure.

Das Mengenverhältnis der einzelnen aus sebacinsaurem Thorium entstehenden Ketone kann nur mit Vorbehalt ungefähr wie folgt geschätzt werden:

Suberon	ca. 0,5%
Methyl-octyl-keton	„ 0,7%
Cyclo-nonanon	ca. 1,2—1,5%
Unbekanntes Keton	höchstens 0,5%

Wenn man die Ergebnisse der Zersetzung der azelainsauren Salze mit denen des sebacinsauren Thoriums vergleicht, so erscheint es sehr wahrscheinlich, dass auch aus dem Calciumsalz der letzteren Säure das gleiche Gemisch von Ketonen wie aus dem Thoriumsalz gebildet wird, wenn auch wohl quantitativ das Mengenverhältnis verschoben sein wird zu ungunsten des Cyclo-nonanons.

Die Dichte des von *Zelinsky* aus sebacinsaurem Calcium isolierten Ketongemisches ($d_4^{22.5} = 0,8665$) weist darauf hin, dass dieses zu etwa zwei Dritteln aus Methyl-octyl-keton bestand, dessen Dichte ca. 0,823 beträgt. Was nun die von *Willstätter* und *Kametaka* durch Oxydation mit Salpetersäure aus diesem Ketongemisch erhaltene Säure vom Smp. 99° anbelangt, so muss es auf Grund obiger Resultate dahingestellt bleiben, ob sie hauptsächlich Azelainsäure oder Pimelinsäure enthielt; wahrscheinlich bestand sie aus einem Gemische beider.

Experimenteller Teil.

Prüfung der Sebacinsäure auf Reinheit¹⁾.

Die angewandte Sebacinsäure wurde in der üblichen Weise durch Natronschmelze von Ricinusöl gewonnen und durch Umkrystallisieren aus Benzol gereinigt. Der Smp. derselben lag dann bei 131°, entspricht also schon fast dem der reinen Säure. Das Präparat enthält als Verunreinigung nur Spuren öligere Verbindungen, während dagegen homologe Dicarbonsäuren in nachweisbarer Menge nicht vorhanden sind.

¹⁾ Vergl. auch Helv. 9, 346 (1926).

100 gr dieser Säure wurden mit alkoholischer Schwefelsäure verestert und der erhaltene Ester mehrfach in der Weise aus einem *Ladenburg*-Kolben fraktioniert destilliert, dass ein Vorlauf abgetrennt wurde, den man dann wieder für sich fraktionierte. Schliesslich sonderte man 0,5 gr Ester vom Sdp. unter 176° (16 mm) und 1,0 gr vom Sdp. 176—181° ab, während der ganze restliche Sebacinsäure-ester bei 181° sott. Die beiden Fraktionen wurden durch Erwärmen mit konz. Salzsäure verseift und nach dem Verdampfen am Wasserbade zur Trockne aus Wasser umkrystallisiert. In beiden Fällen bestanden sowohl die zuerst ausgefallenen Krystalle, wie die aus der Mutterlauge erhaltenen nach Smp. und Mischprobe 130° aus praktisch reiner Sebacinsäure. Mit etwas Korksäure vermengt, wird eine starke Herabsetzung des Smp. erzielt.

Um zu sehen, ob eine unter 1% liegende Verunreinigung des Sebacinsäure-esters nach obigem Verfahren glatt zu erkennen ist, wurden 75 gr Sebacinsäure-ester mit 0,5 gr Korksäure-ester vermengt und dann in der gleichen Weise wie oben verarbeitet. Ein herausfraktionierter Vorlauf von 0,5 gr gab eine Säure, die aus Wasser so umkrystallisiert wurde, dass sich zunächst nur wenig Krystalle abschieden. Diese bestanden aus praktisch reiner Sebacinsäure (Smp. und Mischprobe 130°). Beim Konzentrieren der Mutterlauge konnte ein hochprozentiges Korksäurepräparat erhalten werden, das oberhalb 130° schmolz und bei nochmaligem Umkrystallisieren aus Wasser reine Korksäure lieferte (Smp. und Mischprobe 138°).

Zersetzung von sebacinsäurem Thorium und direkte Isolierung des Cyclo-nonanon-semicarbazons.

1 kgr Sebacinsäure wurde in der für die Bearbeitung der Azelainsäure beschriebenen Weise ins Thoriumsalz verwandelt und dieses zersetzt. Es wurden durchschnittlich etwa 160 gr neutrales Destillat¹⁾ bei der Verarbeitung obiger Menge Säure erhalten. Nach zweimaliger Fraktionierung gewann man folgende Anteile:

1. 40—75° (12 mm)	34 gr
2. 75—115° „	50 „

Der Rest besteht aus unscharf (z. T. über 200°) siedenden Produkten.

Beide Fraktionen wurden mit Semicarbazidlösung behandelt. Das Umsetzungsprodukt krystallisiert nur sehr träge bei längerem Stehenlassen in Porzellanschalen zur freiwilligen Verdunstung des anfangs zugesetzten Methylalkohols. Die stark mit Öl vermengten Krystalle wurden schliesslich abgenutscht und mit Petroläther und Wasser gut gewaschen. An trockenem, ölfreiem Semicarbazon erhält man etwa 30 gr aus 1 kgr Sebacinsäure, entsprechend etwas über 20 gr Ketongemisch, woraus sich eine höchstens 3-proz. Ausbeute an Gesamtketonen berechnet.

¹⁾ Nennenswerte Mengen Säuren bilden sich auch hier nicht.

Krystallisiert man die aus den erwähnten beiden Fraktionen entstehenden Semicarbazone aus Benzol oder einem Gemisch von Essigester und Petroläther getrennt um, so erhält man in beiden Fällen ähnliche Produkte vom Smp. ca. 60—90°. Durch mehrmaliges Umkrystallisieren kommt man auf ca. 100° (sehr unscharf). Krystallisiert man nun dieses Präparat noch einigemale aus heiss annähernd gesättigten Lösungen um, so bleibt der Smp. zwar unscharf, aber scheinbar konstant zwischen etwa 100—105°.

Es sei noch betont, dass Methylalkohol zum Umkrystallisieren hier weniger geeignet ist, da er das Semicarbazongemisch zu leicht löst. Der Smp. des Semicarbazons wird auch nicht wesentlich geändert, wenn man das Rohöl in mehr als nur zwei Fraktionen trennt.

Durch oft wiederholtes fraktioniertes Krystallisieren des Semicarbazons aus ziemlich verdünnter Benzollösung¹⁾ und Zusammengeben der etwa gleichschmelzenden Anteile kann man schliesslich in bescheidenen Mengen mikroanalytischer Grössenordnung zu einem höchstschmelzenden Präparat gelangen, das sich bei weiterem Umlösen nicht mehr ändert. Die so erhaltenen Blättchen schmelzen bei 178—179° und geben mit dem gleichschmelzenden Semicarbazon des bei der Ringerweiterung aus Azelaon gewonnenen Cyclo-nonanons gemischt keine Smp.-Depression.

2,818 mgr Subst. gaben 0,563 cm³ N₂ (22°, 716 mm)

C₁₀H₁₉ON₃ Ber. N 21,32%; Gef. N 21,76%

Oxydation des Ketongemisches aus sebacinsaurem Thorium.

Ein durch mehrfaches Umkrystallisieren aus Benzol und Methylalkohol (vergl. voriges Kapitel) gereinigtes Semicarbazon vom unscharfen Smp. ca. 120° wurde durch Erhitzen mit gesättigter Oxalsäurelösung am Wasserbade gespalten und das erhaltene Ketongemisch bei 12 mm destilliert. Es siedet kontinuierlich von ca. 70—110°. Um eine vorläufige Orientierung zu erlangen, wurden zwei Fraktionen etwas näher untersucht (Konstanten und Oxydation).

a) Fraktion vom Siedepunkt 74—79° (12 mm).

$$d_4^{17} = 0,9220 \qquad n_D^{17} = 1,4567$$

Eine kleine Probe dieses Öls gab ein Semicarbazon, das nach dreimaligem Umkrystallisieren aus Methylalkohol unscharf bei 100—105° schmolz.

Oxydation. 1 gr des Ketongemisches wurde mit einer Lösung von 1,8 gr Chromtrioxyd und 1,8 cm³ konz. Schwefelsäure in der schon beschriebenen Weise oxydiert²⁾. Das saure Oxydationsprodukt besteht aus Krystallen, denen etwas einer Fettsäure vom ungefähren

¹⁾ Wenn der Smp. der Produkte auf über etwa 120° gestiegen ist, kann auch Methylalkohol gut als Lösungsmittel verwendet werden.

²⁾ Vergl. Helv. 9, 348/49 (1926).

Geruch der Capronsäure beigemischt ist. Die Krystalle wurden auf Ton abgepresst und schmolzen nach einmaligem Umkrystallisieren aus Wasser bei 97—99° und nach noch zweimaligem bei 104°. Nach der Mischprobe liegt hier reine Pimelinsäure vor, die aus dem in dieser Fraktion enthaltenen Suberon entstand.

b) Fraktion vom Siedepunkt 85—95° (12 mm).

$$d_4^{17} = 0,9224 \quad n_D^{17} = 1,4633$$

Auch hier muss nach der Dichte in der Hauptsache cyclisches Produkt vorliegen. Eine kleine Probe davon gab ein Semicarbazon, das nach dreimaligem Umkrystallisieren aus Methylalkohol bei ca. 94—97° schmilzt.

Oxydation. Bei der Oxydation mit Chromsäure wurde hier neben etwas nach Capronsäure riechender Fettsäure reichlich feste Dicarbonsäure erhalten, die nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Wasser bei 105—106° schmilzt und nach der Mischprobe mit der gleich schmelzenden Azelainsäure identisch ist. Mit Pimelinsäure gibt diese Säure eine starke Smp.-Depression.

Über das Verhalten einiger cyclischer Ketone gegen Bisulfitlösung.

Wie aus den Versuchen zur Reindarstellung des Cyclo-octanon aus azelainsaurem Calcium hervorgeht, reagiert dieser Keton in Verdünnung mit anderen Stoffen nicht leicht mit gesättigter wässriger Natriumbisulfitlösung, denn bei eintägigem Schütteln des Keton-gemisches konnte das Cyclo-octanon aus den nicht umgesetzten Anteilen in reichlicher Menge isoliert werden, während es in dem an Bisulfit gebundenen Ketongemisch nicht beobachtet wurde. Suberon reagiert dagegen auch in Verdünnung leicht mit Bisulfit. Orientierende Versuche ergaben nun, dass die Reaktionsfähigkeit bzw. Reaktionsgeschwindigkeit verschiedener Ketone auch teilweise von deren Löslichkeit beeinflusst wird. So setzt sich z. B. Cyclo-octanon leicht mit einer wässrig-alkoholischen Bisulfitlösung um, die dagegen mit Cyclo-nonanon überhaupt nicht mehr reagiert. Es hat übrigens schon *Wallach*¹⁾ darauf hingewiesen, dass die Leichtigkeit, mit der die Bildung von Dibenzalverbindungen eintritt, vom Cyclo-pentanon zum Cyclo-octanon stetig abnimmt.

Die wässrig-alkoholische Bisulfitlösung wurde folgendermassen bereitet: 50 cm³ gesättigter Natriumbisulfitlösung wurden mit 35 cm³ Alkohol gemischt und dann Wasser zugegeben bis zur Auflösung des vom Alkohol gefällten Bisulfits.

Trennung des aus sebacinsaurem Thorium entstehenden Ketongemisches mit Natriumbisulfit.

In der eben beschriebenen Weise wurde die Fraktion vom Siedepunkt 65—120° (12 mm) des Teeres aus sebacinsaurem Thorium mit

¹⁾ A. 353, 331 (1907).

wässrig-alkoholischer Bisulfitlösung behandelt. Die ausgefallenen Bisulfitverbindungen wurden mit Äther gewaschen und durch Erwärmen mit 10-proz. Sodalösung daraus die Ketone regeneriert. Die Filtrate und Waschwässer wurden gesammelt und daraus durch Aufnehmen in Äther und Schütteln der ätherischen Lösung mit Sodalösung die mit Bisulfit nicht reagierenden Stoffe isoliert.

a) Mit Bisulfit reagierende Ketone. Dieselben wurden durch Destillation in folgende Anteile zerlegt:

1. 63—68° (14 mm)
2. 68—75° „
3. 75—88° „
4. 88—105° „

Die zur Orientierung von der Fraktion 2 bestimmten Konstanten deuten auf hochprozentiges cyclisches Produkt hin.

$$d_4^{22} = 0,9245 \quad n_D^{22} = 1,4537$$

Eine Probe dieser Fraktion gab bei der Oxydation mit Chromsäure als festes Reaktionsprodukt (neben etwas flüssiger Fettsäure von Capronsäuregeruch) reine Pimelinsäure (Smp. und Mischprobe 105°).

Die einzelnen Fraktionen wurden getrennt in die Semicarbazone übergeführt und diese umkrystallisiert.

Die Fraktionen 1—3 gaben das gleiche, bei 159—160° schmelzende, in Blättchen krystallisierende Semicarbazon, das bei weiterem Umlösen seinen Smp. nicht änderte.

$$3,793 \text{ mgr Subst. gaben } 0,837 \text{ cm}^3 \text{ N}_2 \text{ (19}^\circ, 729 \text{ mm)}$$

$$\text{C}_8\text{H}_{15}\text{ON}_3 \text{ Ber. N } 24,84; \text{ Gef. N } 24,74\%$$

Da sowohl die Analysen wie das Oxydationsergebnis auf Suberon hindeuten, wurde das tatsächliche Vorliegen dieses Ketons durch eine Mischprobe seines Semicarbazons mit dem bei 161° schmelzenden, aus korksäurem Thorium gewonnenen Suberon-semicarbazon bestätigt. Beim Mischen mit Cyclo-nonanon-semicarbazon (Smp. 178°) bzw. mit Cyclo-octanon-semicarbazon (Smp. 168°) treten starke Smp.-Depressionen auf (Smp. um 10—20° tiefer und unscharf).

Die Fraktion 4 gab ein Semicarbazon, das nach dreimaligem Umkrystallisieren bei 120° schmolz.

$$4,004 \text{ mgr Subst. gaben } 9,100 \text{ mgr CO}_2 \text{ und } 3,85 \text{ mgr H}_2\text{O}$$

$$3,519 \text{ mgr Subst. gaben } 0,615 \text{ cm}^3 \text{ N}_2 \text{ (20}^\circ, 721 \text{ mm)}$$

$$\text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{ON}_3 \text{ Ber. C } 61,91 \quad \text{H } 10,88 \quad \text{N } 19,70\%$$

$$\text{Gef. „ } 62,00 \quad \text{„ } 10,76 \quad \text{„ } 19,32\%$$

Durch Erwärmen dieses Semicarbazons mit konz. Oxalsäurelösung am Wasserbade wurde das Keton regeneriert. Es zeigte folgende Konstanten:

$$\text{Sdp. } 95\text{—}97^\circ \text{ (12 mm)} \quad d_4^{22} = 0,8230 \quad n_D^{22} = 1,4263$$

$$M_D \text{ Ber. für } \text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O } 48,39; \quad \text{Gef. } 48,66$$

Es liegt hier also ein gesättigtes aliphatisches Keton $C_{10}H_{20}O$ vor, das sich auf Grund der Mischprobe seines Semicarbazon als identisch mit Methyl-octyl-eton erwies.

Das Methyl-octyl-eton wurde nach *Jourdan*¹⁾ durch Ketonspaltung aus Heptyl-acetessigester hergestellt, nur dass man dazu statt alkoholischem Kali wässrig-alkoholische Bariumhydroxydlösung²⁾ anwandte. Das Semicarbazon des Ketons schmilzt bei 121° und wurde schon von *R. H. Pickard* und *J. Kenyon*³⁾ beschrieben.

Auch die von *Krafft*⁴⁾ bestimmte Dichte des Methyl-octyl-eton, $d_{20} = 0,8247$, stimmt mit der oben gefundenen überein.

b) Mit Bisulfit nicht reagierende Ketone. Dieselben wurden durch Destillation bei 12 mm in eine von 90—100° und eine von 100—110° siedende Fraktion zerlegt und beide getrennt ins Semicarbazon verwandelt.

Die tiefere Fraktion ist die bei weitem überwiegende und es lässt sich daraus in reichlicher Menge durch Umkrystallisieren aus Methylalkohol das bei 178—179° schmelzende Semicarbazon des Cyclo-nonanons isolieren. Die Mischprobe mit dem Semicarbazon des durch Ringerweiterung aus Cyclo-octanon erhaltenen Cyclo-nonanons schmilzt bei der gleichen Temperatur.

Aus der höheren Fraktion konnte durch oftmaliges Umkrystallisieren aus Methylalkohol unter sukzessivem Steigen des Schmelzpunktes schliesslich in geringer Menge ein Semicarbazon vom Smp. 173—175° erhalten werden, das mit dem des Cyclo-nonanons gemischt eine starke Smp.-Depression erleidet.

3,510 mgr Subst. gaben	7,900 mgr CO_2 und	3,06 mgr H_2O
4,245 mgr Subst. gaben	9,560 mgr CO_2 und	3,64 mgr H_2O
2,854 mgr Subst. gaben	0,539 cm^3 N_2 (19,5°, 718 mm)	
3,066 mgr Subst. gaben	0,573 cm^3 N_2 (18°, 721 mm)	
$C_{10}H_{19}ON_3$	Ber. C 60,9	H 9,6 N 21,3%
(R-Nonanon-semic.)		
$C_{11}H_{21}ON_3$	Ber. „ 62,6	„ 9,9 „ 19,9%
$C_{11}H_{23}ON_3$	Ber. „ 62,0	„ 10,8 „ 19,7%
	Gef. „ 61,41; 61,45	„ 9,75; 9,60 „ 20,82; 20,81%

Die geringe Menge des zur Verfügung stehenden Produkts erlaubte keine Entscheidung über die Konstitution desselben. Es ist nicht ausgeschlossen, dass hier ein Gemisch vorliegt.

Zürich, Chem. Institut der Eidgen. Techn. Hochschule, und
Genf, Laboratorium der Firma *M. Naef & Co.*

¹⁾ A. **200**, 106 (1880).

³⁾ Soc. **99**, 57 (1911).

²⁾ Vergl. Helv. **9**, 353 (1926).

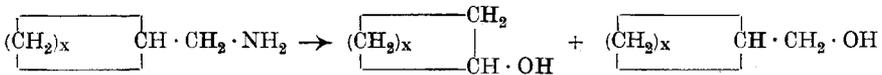
⁴⁾ B. **15**, 1695 (1882).

**Zur Kenntnis des Kohlenstoffringes V¹⁾.
Über die Ringerweiterung vom acht- zum neungliedrigen
Kohlenstoffring**

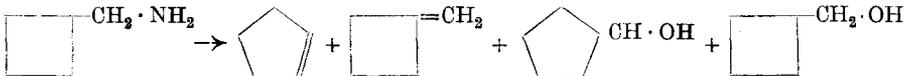
von **L. Ruzicka** und **W. Brugger²⁾**.

(11. II. 26.)

Unter den verschiedenen bekannten Ringerweiterungsreaktionen ist die von *Demjanow* angegebene von besonderem Interesse, da sie in allen bisher untersuchten Fällen (vom Drei- bis zum Siebenring) erlaubte, einen bestimmten Kohlenstoffring in den mit der nächsthöheren Gliederzahl umzuwandeln. Es betrifft dies die Einwirkung von salpetriger Säure auf Cyclo-alkyl-methylamine, wobei anstatt oder neben den zu erwartenden primären Alkoholen die Oxyverbindungen des nächsthöhergliedrigen Polymethylens gebildet werden:



Bei Cyclo-butyl-methylamin nahm die Umsetzung nach *Demjanow* und *Luschnikow³⁾* folgenden Verlauf:



Die Konstitution der einzelnen Umwandlungsprodukte wurde dabei durch geeignete Umsetzungen genügend gestützt. Später erhielt *Demjanow* aus Cyclo-hexyl-methylamin⁴⁾ neben einem nicht näher untersuchten ungesättigten Kohlenwasserstoff Cyclo-heptanol, und aus Cyclo-propyl-methylamin⁵⁾ neben Cyclo-propylcarbinol auch Cyclo-butanol. *Wallach⁶⁾* erwähnt bei der Umsetzung des Cyclo-pentyl-methylamins nur den Nachweis von Cyclo-hexanol und bei der des Cyclo-heptyl-methylamins den Nachweis des Cyclo-octanols.

Es war nun unsere Absicht, diese Reaktion auf das Cyclo-octyl-methylamin zu übertragen, das aus dem übers azelainsaure Thorium jetzt verhältnismässig einfach zugänglichen Cyclo-octanon herzustellen war.

Wallach⁷⁾ beschrieb schon eine Reaktionsfolge, die die Umwandlung der cyclischen Ketone in die entsprechenden Cyclo-alkyl-methylamine gestattet. Wir haben zu dem gleichen Zwecke einen anderen Weg ausgearbeitet, wobei zugleich auch die Zahl der Zwischenreaktionen vermindert wurde. Ein Vergleich bezüglich Ausbeute ist mit

¹⁾ IV. Mitt. Helv. **9**, 389 (1926).

²⁾ Vergl. Diss. *Brugger*, Zürich E. T. H. 1926.

³⁾ Ж. **35**, 26 (1903); C. **1903**, I. 828.

⁴⁾ Ж. **36**, 166 (1904); C. **1904**, I. 1214.

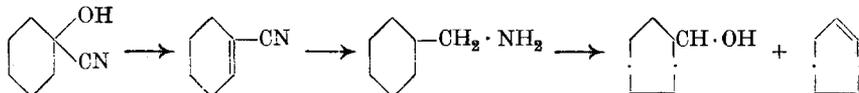
⁶⁾ A. **353**, 325 ff. (1907).

⁵⁾ B. **40**, 4393 (1907).

⁷⁾ A. **353**, 284 (1907).

der *Wallach'schen* Methode nicht möglich, da von letzterem Forscher keine Ausbeuten angegeben wurden. Wir führten zunächst die Umsetzungen mit Cyclo-hexanon aus, und zwar nicht nur um das kostbarere Cyclo-octanon bei den Vorversuchen zu schonen, sondern um auch die aus Cyclo-hexyl-methylamin neben Cyclo-heptanol entstehenden Nebenprodukte näher zu untersuchen und den quantitativen Verlauf der Umwandlung des Sechs- in den Siebenring mit der des Acht- in den Neunring ungefähr vergleichen zu können.

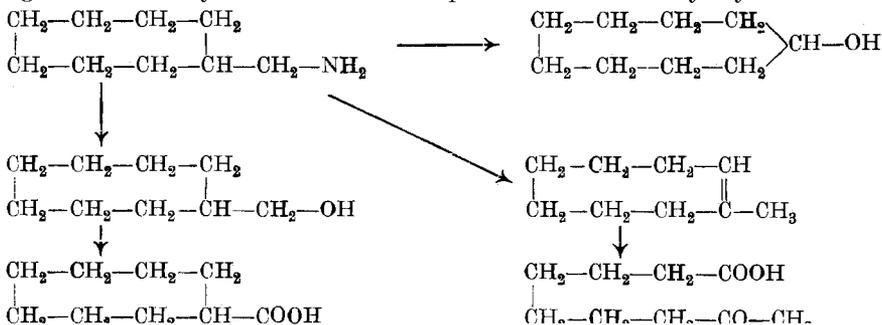
Durch in geeigneter Weise durchgeführte Einwirkung von Thionylchlorid aufs Cyclo-hexanon-cyanhydrin wurde das Cyclo-hexenyl-cyanid



hergestellt und durch Reduktion mit Natrium und Alkohol ins Cyclo-hexyl-methylamin umgewandelt. Wir beabsichtigten, zu prüfen, ob bei der Salpetrigsäureeinwirkung neben Cyclo-heptanol auch etwas Hexahydro-benzylalkohol gebildet wird, analog der oben erwähnten Bildung von Cyclo-butylcarbinol neben Cyclo-pentanol. Es wurde zu diesem Zwecke der erhaltene Gesamtalkohol mit Phtalsäureanhydrid in kochender Benzollösung behandelt, da zu erwarten war, dass dabei in erster Linie der primäre Alkohol reagieren müsste. Aber sowohl der aus der Phtalestersäure regenerierte wie auch der nicht mit Phtalsäure-anhydrid in Umsetzung getretene Alkohol erwiesen sich als reines Cyclo-heptanol, das durch Überführung ins Phenylurethan charakterisiert wurde. Der neben Cyclo-heptanol entstehende, schon von *Demjanow* beobachtete, aber nicht näher untersuchte Kohlenwasserstoff enthält beträchtliche Mengen Cyclo-hepten, das bei der Oxydation Pimelinsäure liefert. Das Verhältnis von Kohlenwasserstoff zu Alkohol war etwa 1 : 3.

Es wurde nun das Cyclo-octanon in der gleichen Weise ins Cyclo-octyl-methylamin verwandelt und dieses mit salpetriger Säure umgesetzt. Das Verhältnis des entstandenen Kohlenwasserstoffs zum Alkohol war hier etwa 2 : 3.

Der ungesättigte cyclische Kohlenwasserstoff besteht nach dem Ergebnis der Oxydation in der Hauptsache aus 1-Methyl-cyclo-octen-1.



Mit Kaliumpermanganat entsteht daraus Korksäure neben einer Keto-säure, die als Nonanon-8-säure-1 aufzufassen ist, da sie beim Abbau mit Bromlauge Korksäure liefert. Die Ozonisation des Kohlenwasserstoffes liefert neben den gleichen Produkten noch eine Diketoverbindung, die auf Grund der Zusammensetzung des allerdings nicht ganz rein erhaltenen Di-semicarbazons als Aldehyd der obigen Ketosäure aufgefasst werden kann. Es ist dabei aber zu bedenken, dass dem Methylcyclo-octen immerhin eine gewisse Menge Cyclo-nonen beigemischt sein könnte, da auch in einem anderen Falle aus einem ungesättigten cyclischen Kohlenwasserstoff mit ungerader Zahl von Kohlenstoffatomen durch Kaliumpermanganat die Dicarbonsäure mit der nächstniedrigeren Zahl von Kohlenstoffatomen (also mit gerader Kohlenstoffatomzahl) entstand¹⁾.

Das Alkoholgemisch wurde durch Kochen mit Phtalsäure-anhydrid in Benzollösung getrennt. Es ist aber unsicher, ob nicht dabei auch das sekundäre Cyclo-nonanol teilweise mitreagiert. In beträchtlicherem Umfange kann dies jedenfalls nicht stattgefunden haben, da der aus der Phtalestersäure regenerierte Alkohol (mindestens die Hälfte des Gesamtalkohols) bei der Oxydation mit Chromsäure neben Cyclo-octylcarbonsäure noch etwas Korksäure liefert, die wohl durch Abbau der Monocarbonsäure entstanden ist. Ein Kontrollversuch zeigte tatsächlich, dass die reine Cyclo-octylcarbonsäure durch Chromsäure leicht zu Korksäure abgebaut wird. Daraus folgt also, dass der mit Phtalsäure-anhydrid reagierende Alkohol weitgehend aus Cyclo-octylcarbinol besteht.

Der mit Phtalsäure-anhydrid in Benzol nicht reagierende Anteil der Alkohole besteht aus Cyclo-nonanol. Er liefert bei der Oxydation mit Chromsäure ein Keton, welches glatt in ein bei 178° schmelzendes Semicarbazon überführbar ist. Dieser Schmelzpunkt ändert sich bei weiterem Umlösen nicht. Das daraus regenerierte Cyclo-nonanon, dessen Konstitution durch reichliche Bildung reiner Azelainsäure beim Abbau mit Chromsäure sichergestellt wurde, ist eine bei 93—95° (12 mm) siedende Flüssigkeit, die bei 0° erstarrt, um bei gewöhnlicher Temperatur wieder zu schmelzen. Der bittermandelölartige Geruch der niedrigeren Ringhomologen (von Cyclo-pentanon bis Cyclo-octanon) ist beim Cyclo-nonanon stark von typischem Camphergeruch verdeckt.

Der Übergang des sechsgliedrigen in den siebengliedrigen Kohlenstoffring verläuft also glatter als der vom Acht- zum Neunring. Man muss sich aber hüten, daraus eine Schlussfolgerung über die relative Beständigkeit oder Bildungsleichtigkeit der dabei beteiligten Kohlenstoffringe zu ziehen, da ja auch der Übergang des Vierer- in den Fünfring nur unvollständig verläuft.

¹⁾ Vergl. darüber eine spätere Abhandlung; ferner Helv. **9**, 233 (1926).

Experimenteller Teil.

Herstellung und Reduktion des Cyclo-hexenyl-cyanids.

50 gr Cyclo-hexanon wurden im vierfachen Volumen Äther gelöst, mit einer Lösung von 130 gr Kaliumcyanid (4 Mol.) in 150 cm³ Wasser gemischt und unter Eiskühlung und Rühren mit der Turbine 150 cm³ konz. Salzsäure während 3 Stunden zugetropft¹⁾. Es wurde noch einige Stunden weiter gerührt, am nächsten Tage mit Wasser gut durchgeschüttelt, und dann die ätherische Lösung abgetrennt, mit Natriumsulfat getrocknet und der Äther im Vakuum abgesaugt. Das so erhaltene feuchte Cyanhydrin wurde dann in Benzol aufgenommen, diese Lösung mit Natriumsulfat getrocknet und nach dem Filtrieren unter Rühren mit der Turbine und Kühlung mit Eis-Kochsalz mit 100 gr Thionylchlorid tropfenweise versetzt. Dann wurde über Nacht bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen und schliesslich im Laufe einiger Stunden bis zum Sieden erhitzt. Die tiefbraune Reaktionsflüssigkeit wurde zur Zersetzung überschüssigen Thionylchlorids auf 0° gekühlt und auf Eis gegossen. Die Benzollösung wurde abgetrennt, mit Natronlauge und Wasser gewaschen, getrocknet und im Vakuum destilliert. Die Hauptmenge siedet zwischen 77—87° (12 mm) (= 35 gr) neben einem geringen Vorlauf von Cyclo-hexanon und einem beträchtlichen braunen Destillationsrückstand. Nach nochmaliger Destillation wurde die bei 81° siedende Hauptfraktion analysiert.

0,2691 gr Subst. gaben 31,8 cm³ N₂ (18°, 723 mm)
C₇H₉N Ber. N 13,07 Gef. N 13,19%.

Das Produkt ist so genügend rein für die weitere Verarbeitung. *Auwers* und *Krollpfeiffer*²⁾ erwähnen zwar, dass bei verschiedenen Versuchen, aus Cyclo-hexanon-cyanhydrin Wasser abzuspalten, keine guten Resultate erzielt wurden, und speziell für das Produkt der Einwirkung von Thionylchlorid wird hervorgehoben, dass es chlorhaltig sei. Diese Forscher geben aber kein genaueres Arbeitsverfahren an. Das oben gewonnene Produkt enthält zwar Spuren von Chlor, ist aber für die weitere Verarbeitung genügend rein.

Cyclo-hexyl-methylamin. 10 gr Cyclo-hexenyl-cyanid wurden in 150 gr Amylalkohol gelöst und in die siedende Lösung 15 gr Natrium eingetragen. Es wurde im Ölbad gekocht, bis alles Natrium gelöst war und dann erkalten gelassen. Nach Zugabe von 80 cm³ konz. Salzsäure und ca. 250 cm³ Wasser wurde der Amylalkohol mit Wasserdampf abgetrieben und die zurückbleibende Lösung, enthaltend die salzsauren Salze der entstandenen Basen, am Wasserbad zur Trockne verdampft. Der Rückstand wurde mit Natronlauge und Äther im Scheidetrichter digeriert; die ätherlöslichen Produkte wurden im Vakuum destilliert. Dabei wurden folgende zwei Hauptfraktionen erhalten (aus 30 gr Nitril):

1.	50—65° (12 mm)	15 gr
2.	120—130° „	5 „

¹⁾ Vergl. *H. Bucherer*, B. 27, 1230 (1894).

²⁾ B. 48, 1389 (1915).

Die Fraktion 2, die wohl aus dem Di-(cyclo-hexyl)-methylamin besteht, wurde nicht näher untersucht. Bei einer nochmaligen Destillation der tiefer siedenden Hauptmenge geht das farblose Öl fast völlig zwischen 56—58° (12 mm) über.

0,1933 gr Subst. gaben 20,6 cm³ N₂ (15°, 732 mm)
C₇H₁₃N Ber. N 12,38 Gef. N 12,17%.

Eine Probe desamins wurde zur Charakterisierung mit Benzoylchlorid und Natronlauge benzoiliert und das erhaltene Produkt aus wässrigem Methylalkohol umkrystallisiert. Smp. 105—106° (unkorr.)¹⁾.

Eine andere Probe wurde mit Salzsäure neutralisiert und mit einer äquimolekularen Lösung von cyansaurem Kalium auf dem Wasserbad einige Zeit erwärmt. Der ausgefallene Harnstoff der Base wird aus heissem Wasser umkrystallisiert. Smp. 170—171° (unkorr.)²⁾.

Umsetzung des Cyclo-hexyl-methylamins mit salpetriger Säure.

11,3 gr Amin wurden mit einer Lösung von 6 gr Eisessig in 50 cm³ Wasser versetzt. Dazu wurde eine Lösung von 7 gr Natriumnitrit zugefügt und dann einige Stunden auf dem Wasserbad erwärmt. Das abgeschiedene braune Öl wurde nach dem Erkalten in Äther aufgenommen und destilliert:

1. bis 165° (720 mm) 2 gr
2. 165—190° „ 6,4 „ (Hauptmenge ca. 183°)

Der wässrige, essigsäure Teil wurde alkalisch gemacht und unzersetztes Amin ausgeäthert. Es konnten ca. 2,5 gr Amin regeneriert werden.

Die Fraktion 1 enthält ungesättigte Kohlenwasserstoffe (absorbiert viel Brom in Schwefelkohlenstofflösung); sie wurde über Natrium destilliert und die gewonnenen 1,5 gr Öl mit 5 gr Kaliumpermanganat (= 3 Atomen Sauerstoff) in 250 cm³ Wasser zwei Tage lang geschüttelt. Der abgeschiedene Braunstein wurde nach erfolgter Entfärbung der Lösung filtriert, die Mutterlauge angesäuert und mit Äther im Extraktionsapparat erschöpfend extrahiert. Der Extrakt wurde durch Behandeln mit Benzol in der Kälte in einen löslichen und einen unlöslichen Teil getrennt. Da der lösliche Anteil³⁾ nicht krystallisiert, wurde versucht, daraus ein Semicarbazon herzustellen, ohne dass dabei jedoch ein festes Produkt erhalten werden konnte. Der benzolunlösliche Teil besteht aus Krystallen, die nach dem Umkrystallisieren aus Wasser bei 104° schmelzen und nach der Mischprobe mit Pimelinsäure identisch sind. Dadurch ist die Anwesenheit von Cyclo-hepten im Kohlenwasserstoffgemisch, nachgewiesen.

Die Fraktion 2, enthaltend den entstandenen Alkohol, wurde durch Kochen mit 3 gr Phtalsäure-anhydrid in Benzollösung getrennt.

¹⁾ Nach J. Gutt, B. 40, 2068 (1907) soll das Benzoat bei 107—108° schmelzen.

²⁾ Nach O. Wallach, A. 353, 299 (1907) schmilzt der Harnstoff bei 170—172°.

³⁾ Es könnte die Ketosäure, entstanden aus Methyl-cyclo-hexen, vorliegen.

Beim Verseifen der Phtalestersäure wurden 1,7 gr eines bei 78—82° (12 mm) siedenden Alkohols erhalten, dessen Phenylurethan nach dem Umkrystallisieren aus Benzol-Petroläther bei 84° schmolz und nach der Mischprobe mit dem gleich schmelzenden Phenylurethan des Cyclo-heptanols¹⁾ identisch ist. Die nicht mit Phtalsäure-anhydrid in Reaktion getretene Menge des Alkohols betrug 3,6 gr und wies genau die gleichen Eigenschaften wie der aus der Phtalestersäure gewonnene Alkohol auf. Es wurde daraus noch durch Oxydation mit Chromsäure Cyclo-heptanon gewonnen, das durch Smp. und Mischprobe des Semicarbazons (161°) identifiziert wurde.

Herstellung und Reduktion des Cyclo-octenyl-cyanids.

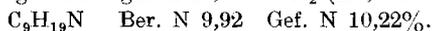
Es wurde genau nach der oben gegebenen Vorschrift gearbeitet und so aus 64 gr Azelaon 35 gr eines nach zweimaliger Destillation bei 100—115° (12 mm) siedenden Öls erhalten, das nach einer Stickstoffbestimmung zu etwa 90% aus dem Cyclo-octenyl-cyanid besteht.



Bei mehrmaliger Wiederholung dieses Versuches wurde immer annähernd die gleiche Ausbeute erhalten. Der Verlauf der Umsetzung ist hier nicht so glatt wie bei den analogen Cyclo-hexanderivaten.

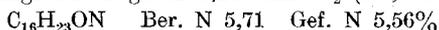
Cyclo-octyl-methylamin. 42,4 gr Cyclo-octenyl-cyanid wurden in 800 cm³ abs. Alkohol gelöst und in die siedende Lösung 56 gr Natrium nach und nach eingetragen. Mit dem annähernd gleichen Erfolg kann die Reduktion auch so ausgeführt werden, dass man die alkoholische Nitrillösung zum Natrium zulaufen lässt. Aufgearbeitet wurde in der oben beschriebenen Weise. Es wurden so 27 gr eines bei 85—98° (12 mm) siedenden Öls von typischem Amingeruch erhalten. Nach nochmaliger Destillation wurde die bei 92—94° (12 mm) siedende Hauptfraktion analysiert:

0,3024 gr Subst. gaben 27,8 cm³ N₂ (22°, 730 mm)



Zur weiteren Charakterisierung wurde aus dem Amin das Benzoat hergestellt, indem man es mit verdünnter Natronlauge und Benzoylchlorid schüttelte. Das feste Benzoat wurde aus Methylalkohol umkrystallisiert; es schmilzt bei 70°.

3,814 mgr Subst. gaben 0,187 cm³ N₂ (16°, 730 mm)



Bei mehreren Wiederholungen der Aminbereitung wurde fast genau die gleiche Ausbeute erhalten; diese beträgt, bezogen auf das angewandte Nitril, 60% und ca. 35% bezogen auf die zur Herstellung des Nitrils nötige Ketonmenge.

¹⁾ Markownikow, J. pr. [2] 49, 417 (1894).

Umsetzung des Cyclo-octyl-methylamins mit salpetriger Säure.

10,5 gr Amin wurden in 4,5 gr Eisessig und 50 cm³ Wasser gelöst, mit 5,8 gr Natriumnitrit in wenig Wasser versetzt und eine halbe Stunde am Wasserbade erwärmt. Das Reaktionsprodukt wurde in Äther aufgenommen¹⁾, mit Wasser gewaschen und destilliert. Bei der Verarbeitung von 63,5 gr Amin in gleicher Weise wurde folgendes Destillat erhalten:

1.	60—90° (12 mm)	21,4 gr
2.	90—120° „	28,0 „
3.	120—170° „	3,1 „
		52,5 gr

Die Fraktion 1 besteht hauptsächlich aus einem Kohlenwasserstoffgemisch (vergl. darüber das nächste Kapitel).

Fraktion 2 enthält das Gemisch von Cyclo-nonanol und Cyclo-octyl-carbinol. Um das Mengenverhältnis der beiden Alkohole kennenzulernen, wurde eine Probe davon mit Phtalsäure-anhydrid in Benzollösung gekocht. Etwa 60% setzen sich dabei um und dürften in der Hauptsache aus dem primären Alkohol, also dem Cyclo-octyl-carbinol bestehen. Dieser Teil siedet bei 114—116° (22 mm). Der Rest stellt annähernd reines Cyclo-nonanol dar und siedet bei 100—102° (12 mm). Aus dem Cyclo-octyl-carbinol wurde versucht, das Phenylurethan herzustellen; dieses blieb jedoch flüssig.

Bei der Oxydation des Cyclo-octyl-carbinols mit Chromsäure entsteht die Cyclo-octyl-carbonsäure und bei der des Cyclo-nonanols das entsprechende Keton. Da diese Oxydationsprodukte einfacher voneinander zu trennen sind als die Ausgangsalkohole²⁾ und da die

Das Produkt wurde sowohl mit Kaliumpermanganat wie mit Ozon oxydiert.

Oxydation mit Kaliumpermanganat. 3,7 gr des Kohlenwasserstoffs wurden mit 8,7 gr Kaliumpermanganat in ca. 5-proz. wässriger Lösung versetzt und geschüttelt. Die Lösung erwärmte sich und nach ca. 1½ Stunden war das Permanganat entfärbt. Die Oxydationslösung wurde zur Entfernung von unverändertem Kohlenwasserstoff und eventuell entstandenen Keton mit Dampf destilliert und zu dem übergegangenem Destillat Semicarbazidlösung zugegeben. Es konnte jedoch so kein Keton nachgewiesen werden.

Der Rückstand der Destillation mit Wasserdampf wurde mit Äther ausgezogen und das nach dem Abdestillieren des Äthers zurückbleibende halb feste Produkt mit Benzol in der Kälte extrahiert, um so die vielleicht vorhandene Ketosäure abzutrennen. Der in Benzol ungelöste feste Rückstand wurde einigemal aus Wasser umkrystallisiert, wonach reichlich reine Korksäure (Smp. und Mischprobe 139°) erhalten wurde.

Nach dem Verdampfen der Benzollösung wurde eine Ketosäure erhalten, die mit Semicarbazidlösung wohl reagiert, aber kein krystallisiertes Semicarbazon gibt. In besserer Ausbeute konnte die Ketosäure gewonnen werden, wenn der Kohlenwasserstoff mit 1-proz. Kaliumpermanganatlösung unter Kühlung mit Eis oxydiert wurde. Dieselbe bildet eine vaselineartige Masse. Es wurde versucht, daraus ein krystallisiertes Derivat herzustellen, jedoch ohne Erfolg, da Semicarbazon, Phenylhydrazon, p-Nitro-phenylhydrazon, p-Brom-phenylhydrazon und Thiosemicarbazon sich zwar sämtliche rasch bilden, aber nicht krystallisieren.

Zur Charakterisierung wurden 1,2 gr Ketosäure in 5,2 cm³ 4-proz. Natronlauge gelöst und dazu in der Kälte portionenweise eine Lösung von 3,0 gr Brom in 40 cm³ 4-proz. Natronlauge hinzugegeben. Nach eintägigem Stehen in der Kälte wurde das gebildete Bromoform mit Äther ausgeschüttelt, zum Rest Bisulfitlösung gegeben, angesäuert und die entstandene Dicarbonsäure nach dem Sättigen mit Ammoniumsulfat in Äther aufgenommen. Die Dicarbonsäure schmilzt, aus Wasser und Essigester umkrystallisiert, bei 136—137° und ist nach der Mischprobe mit Korksäure identisch. Die Korksäure entstand hier also durch Abbau der ursprünglich vorliegenden Nonanon-8-säure-1.

Ozonisation. 5,8 gr Kohlenwasserstoff wurden im zehnfachen Gewicht Tetrachlorkohlenstoff gelöst und mit Ozon gesättigt. Es bildet sich ein unlösliches festes, weisses Ozonid. Es wurden 60 cm³ Wasser zugegeben und auf dem Dampfbad der Tetrachlorkohlenstoff abdestilliert. Dann wurde mit Soda alkalisch gemacht und die neutralen Produkte mit Äther ausgezogen. Die alkalische Lösung wurde hierauf angesäuert und mit Äther extrahiert.

Die neutralen Spaltprodukte wurden fraktioniert, wobei neben einem geringen Vorlauf und Destillationsrückstand die bei 120—140° (13 mm) siedende Hauptmenge abgetrennt und mit Semicarbazidlösung und Methylalkohol versetzt wurde. Das entstandene Semicarbazon schmilzt, aus Methylalkohol umkrystallisiert, bei 182—183°.

0,1289 gr Subst. gaben 34,5 cm³ N₂ (20°, 720 mm)

C₁₁H₂₂O₂N₆ Ber. N 31,1 Gef. N 29,52%

Es könnte hier das Disemicarbazon des Nonanon-8-aldehyds-1 vorliegen. Der zu tiefe Stickstoffgehalt erklärt sich vielleicht durch einen Gehalt der Diketoverbindung an Peroxyd, das nur ein Mono-semicarbazon liefert.

Die sauren Spaltprodukte des Ozonids wurden im Vakuum destilliert. Bei ca. 180° (12 mm) gehen einige Tropfen flüssiges Destillat über, die mit Semicarbazidlösung ein ähnliches schmieriges Semicarbazon geben, wie die durch Permanganat erhaltene Ketosäure.

Der bei ca. 200° (12 mm) siedende Nachlauf erstarrt krystallinisch und besteht nach dem Umkrystallisieren aus reiner Korksäure (Smp. und Mischprobe).

Cyclo-nonanon.

Sowohl das durch die Phtalestermethode gereinigte (vergl. S. 405) Cyclo-nanol wie auch das Gemisch desselben mit Cyclo-octyl-carbinol gibt beim Oxydieren mit Chromsäure als neutrales Oxydationsprodukt reines Cyclo-nonanon, das durch Überführen ins Semicarbazon charakterisiert werden kann. Es sei hier nur die Gewinnung des letzteren aus dem Alkoholgemische näher beschrieben.

5 gr Alkoholgemisch vom Sdp. 90—120° (22 mm) wurden mit 3,5 gr Chromsäure und 5 cm³ konz. Schwefelsäure in ca. 100 cm³ Wasser unter Erwärmen auf ca. 80° bis zur Entfärbung, d. h. einen halben Tag geschüttelt. Nach der Aufarbeitung wurden die neutralen Oxydationsprodukte mit Semicarbazidlösung behandelt, wobei 3 gr Semicarbazon erhalten wurden. Das Semicarbazon schmilzt nach einmaligem Umkrystallisieren aus Methylalkohol bei ca. 165°, nach zweimaligem bei ca. 173° und nach dreimaligem bei 179°. Weiteres Umkrystallisieren ändert den Schmelzpunkt nicht. Nach der Mischprobe ist das Semicarbazon identisch mit dem aus sebacinsäurem Thorium erhaltenen, gleich schmelzenden Cyclo-nonanon-semicarbazon.

Beim Zerlegen eines bei 171° schmelzenden Semicarbazonpräparates durch Erwärmen mit Oxalsäurelösung am Wasserbade wurde das Cyclo-nonanon als eine bei 93—95° (12 mm) siedende wasserhelle Flüssigkeit regeneriert, die in Eis krystallinisch erstarrt, um sich bei gewöhnlicher Temperatur wieder zu verflüssigen. Der Geruch ist typisch campherartig.

0,1406 gr Subst. gaben 0,3985 gr CO₂ und 0,1460 gr H₂O

C ₉ H ₁₆ O	Ber. C 77,09	H 11,49%
	Gef. „ 77,33	„ 11,62%

$d_4^{17} = 0,9587$, $n_D^{17} = 1,4730$, M_D für C₉H₁₆O Ber. = 41,57; Gef. = 40,99

Oxydation. 0,9 gr Keton wurden mit 1,3 gr Chromsäure oxydiert. Unverändertes Keton wurde aus den Oxydationsprodukten mit Petroläther ausgewaschen. Die entstandene Dicarbonsäure wurde dreimal aus Wasser umkrystallisiert und schmilzt dann bei 104—105°; sie ist nach der Mischprobe mit Azelainsäure identisch.

Cyclo-octyl-carbonsäure.

Diese Säure wird erhalten, wenn man das Gemisch der beim Umsetzen des Cyclo-octyl-methylamins mit salpetriger Säure entstehenden Alkohols mit Chromsäure oxydiert, oder aber wenn man das über die Phtalestersäure gereinigte Cyclo-octyl-carbinol ebenso oxydiert. In beiden Fällen bestehen die sauren Oxydationsprodukte aus einem Gemisch von Cyclo-octyl-carbonsäure und Korksäure.

Es wurde jeweils die in üblicher Weise bearbeitete Oxydationslösung mit Ammonsulfat gesättigt, mit Äther ausgezogen und aus der ätherischen Lösung durch Schütteln mit Sodalösung die Säuren entfernt. Die Sodalösung wurde dann angesäuert, die abgeschiedenen teils festen, teils flüssigen Produkte in Äther aufgenommen und nach dem Trocknen destilliert. Bei 140—160° (12 mm) geht flüssiges Destillat über; bei ca. 190—200° (12 mm) festes. Letzteres wird zunächst dreimal aus Wasser umkrystallisiert, wobei der Smp. von 128° über 133° auf 136° steigt. Nach nochmaligem Umkrystallisieren aus Essigester wird bei 138—139° schmelzende Korksäure erhalten, die durch die Mischprobe identifiziert wurde.

Die bei 140—160° (12 mm) siedende flüssige Säure wurde mit der zehnfachen Menge Thionylchlorid am Rückfluss gekocht und das destillierte Säurechlorid in überschüssiges wässriges Ammoniak eingetragen. Das ausgefallene Amid wurde aus Alkohol umkrystallisiert. Es schmilzt bei 191—191,5°.

3,248 mgr Subst. gaben 0,263 cm³ N₂ (22°, 729 mm)

C ₉ H ₁₇ ON	Ber. N 9,03	Gef. N 8,97%
-----------------------------------	-------------	--------------

Es liegt hier also das Amid der Cyclo-octyl-carbonsäure vor.

Zürich, Chemisches Institut der Eidgen. Techn. Hochschule, und
Genf, Laboratorium der Firma *M. Naef & Co.*

La décomposition du protoxyde d'azote aux températures élevées

par E. Briner, Ch. Meiner et A. Rothen.

(20. II. 26.)

Les expériences et résultats résumés ci-après se rattachent à des recherches antérieures, relatives à la stabilité de l'oxyde et du protoxyde d'azote. Dans celles-ci ces deux oxydes ont été soumis à l'action prolongée de pressions très élevées (plusieurs centaines d'atmosphères), à la température ordinaire et jusqu'à des températures de 300—400°.

Dans ces conditions, il a été établi¹⁾ que l'oxyde d'azote subit une double décomposition donnant, l'une, la principale, du protoxyde d'azote, l'autre, de l'azote et de l'oxygène.

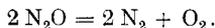
De toute façon, l'oxygène provenant de l'une ou de l'autre des réactions, se porte sur l'oxyde d'azote et donne le peroxyde, lequel, en présence d'un grand excès d'oxyde d'azote non décomposé, fournit l'anhydride nitreux N_2O_3 , qui colore en bleu la phase liquide formée.

Si l'oxyde d'azote subit une décomposition aussi marquée, il n'en est pas de même du protoxyde. En effet, ce dernier, soumis à l'action combinée d'une pression prolongée de 600 atm. et d'une élévation de température allant jusqu'à 420°, n'a pas manifesté de changement appréciable²⁾.

En liaison avec ces résultats, nous avons repris l'examen des transformations chimiques qu'éprouvent les deux oxydes NO et N_2O , lorsqu'on les porte à des températures de plus en plus élevées, et nous avons plus spécialement étudié le cas du protoxyde qui présente une particularité intéressante.

Décomposition thermique du protoxyde d'azote.

Dans cette décomposition, telle qu'elle a été étudiée au point de vue de sa vitesse, on a uniquement considéré la formation d'azote et d'oxygène. Hunter⁴⁾, opérant dans l'intervalle de 520 à 890°, a reconnu que la réaction se poursuivait selon un processus bimoléculaire représenté par :



Il remarque cependant la formation de traces d'oxyde supérieur d'azote, sans donner d'autres indications sur leurs proportions exactes. Hinshelwood et Burk⁵⁾, étudiant la décomposition de N_2O dans des conditions à peu près semblables, font les mêmes constatations. En revanche, dans la décomposition du protoxyde par un fil de platine porté à la température de 1000° environ, Hinshelwood et Prichard⁶⁾ ne signalent pas d'oxyde NO. La présence de NO dans les produits de décomposition du protoxyde, opérée par une spirale de fer chauffée électriquement, a été reconnue par d'autres auteurs (Lord Rayleigh⁶⁾ et Jaquerod et Bogdan⁷⁾), qui ont procédé à l'analyse du protoxyde en vue de la détermination du poids atomique de l'azote.

¹⁾ Briner et Wroczynski, J. chim. phys. **7**, 105 (1911); Briner et Boubnoff, *ibid.* **11**, 597 (1913).

²⁾ Briner et Wroczynski, *loc. cit.*

³⁾ Hunter, Z. physikal. Ch. **53**, 441 (1905).

⁴⁾ Proc. Roy. Soc. London **106**, 284 (1924).

⁵⁾ Soc. **127**, 327 (1925).

⁶⁾ Proc. Roy. Soc. London **62**, 204 (1897).

⁷⁾ J. chim. phys. **3**, 563 (1905).

Cette production d'oxyde d'azote, simplement constatée jusqu'ici comme phénomène accessoire et non permanent, nous a semblé mériter de retenir l'attention du point de vue énergétique, car elle résulte du passage de l'azote d'une combinaison moins endothermique (N_2O), à une combinaison plus endothermique (NO). La méthode de travail, décrite ailleurs plus en détail¹⁾, consiste en principe à faire circuler le gaz N_2O dans une ampoule de quartz placée dans un four électrique fournissant des températures constantes. Les principaux résultats sont résumés dans le tableau suivant; dans la première colonne sont indiquées les températures, dans les autres, les concentrations moyennes de NO formé à différents débits, ces concentrations étant exprimées en proportions procentuelles de N_2O transformé en NO.

Température	Litres/heure						
	1/2	1	3	6	7 1/2	9	11 1/2
700°		0,28					
800°		1,9					
900°	3,2	3,4	5,8	5,5	5,9	5,04	
1000°		8,9					
1100°	6,6	13,7	15,1	16,2			
1200°		14,4					
1300°	9,8	14,2	20,5		23,0	25,1	23,1
1350°		7,2					

Il ressort de ces chiffres que les proportions de N_2O transformées en NO sont loin d'être négligeables puisqu'elles peuvent dépasser 20%. On retiendra en outre les valeurs maxima par lesquelles passent ces proportions lorsqu'on fait varier la température à débit constant (p. ex. chiffres de la colonne 1 lit./heure), ou le débit à température constante (p. ex. chiffres des lignes 900° et 1300°).

Il faut noter que les teneurs en NO constatées représentent toujours, et cela d'autant plus que la température est plus élevée, des chiffres inférieurs à la proportion réelle de N_2O transformée en NO, car ce dernier se décompose aussi en N_2 et O_2 avec une vitesse croissante au fur et à mesure de la croissance de la température. Cependant, la correction à apporter de ce fait, ne peut être importante, car un calcul approximatif, fait en utilisant les chiffres de *Jellinek*²⁾, montre en effet que la décomposition ultérieure de NO formé n'a été dans notre tube laboratoire que de 1% environ à 900° et de 10% environ à 1300°. Ces chiffres sont des valeurs maxima, établies en supposant que tout le NO a été formé à l'entrée de la partie chauffée.

Nous ajouterons encore que les gaz recueillis dans nos essais, ne renferment du protoxyde non décomposé qu'aux températures inférieures à 900°; au-dessus, ainsi que nous l'avons reconnu pour les conditions de nos expériences, le N_2O est entièrement décomposé.

¹⁾ Thèse de *Ch. Meiner*, Genève 1926 et *E. Briner*, *Ch. Meiner* et *A. Rothen*, mémoire sur le même sujet destiné à paraître dans le *J. chim. phys.*

²⁾ *Z. anorg. Ch.* **45**, 243 (1906).

Influence des corps de contact sur la décomposition du protoxyde d'azote. Nous avons tout d'abord voulu nous rendre compte si l'augmentation de la surface de contact du gaz avec la matière constituante du tube laboratoire, soit le quartz, agissait sur la réaction. A cet effet, l'ampoule a été à moitié remplie de quartz pulvérisé. Les chiffres suivants indiquent, en regard de ceux relatifs à l'ampoule vide, les proportions procentuelles moyennes de NO trouvé à la température de 1100°, à divers débits.

Débit en lit./heure	ampoule vide	ampoule contenant la poudre de quartz
1/2	6,6	4,5
1	13,7	5,7
3	15,1	10,2

Comme on le voit, ces proportions sont notablement plus faibles que lorsque les gaz arrivent dans l'ampoule vide. Si la réaction s'était accomplie seulement dans la phase gazeuse (c'est-à-dire en milieu homogène gazeux), nous aurions dû trouver des quantités plus fortes de NO dans ces derniers essais, par suite de l'accroissement de la vitesse de circulation des gaz (causé par le remplissage de l'ampoule) dans la zone chauffée. Car l'augmentation du débit élève la teneur des gaz en NO, tout au moins pour les augmentations réalisées.

Dans d'autres essais, nous avons étudié l'action spéciale du platine, soit sous forme de feuilles, soit sous forme d'amiante platiné. Voici les résultats comparatifs obtenus pour l'amiante platiné qui exerce une action plus marquée que le platine en feuilles.

A la température de 1100°	sans Pt.	avec Pt.
Débit 1/2	6,6	2,9
„ 1	13,7	7,1
„ 3	15,1	8,3

Comme nous le prévoyions, la présence du platine diminue fortement les concentrations en NO. Il est donc compréhensible que dans le mode de décomposition qu'ils ont pratiqué (emploi d'un fil de platine chauffé électriquement), *Hinshelwood* et *Prichard* n'aient pas reconnu de formation de NO.

Décomposition thermique de l'oxyde d'azote NO.

Ce qui nous intéressait dans cette décomposition, ce n'est pas sa vitesse, mesurée par divers auteurs¹⁾, mais uniquement la forma-

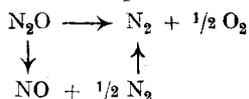
¹⁾ notamment par *Jellinek*, loc. cit.

tion de N_2O à côté de celle de N_2 et O_2 . Or, comme il résulte d'une étude bibliographique, les données sur ce point sont très discordantes. Pour trancher la question, nous avons étudié l'oxyde d'azote dans des conditions à peu près semblables à celles indiquées pour le protoxyde d'azote, et, des essais effectués aux températures de 900 et 1300°, nous concluons à la non formation de N_2O lors de la décomposition thermique de NO aux températures élevées.

Remarques générales.

Il y a lieu de souligner d'abord qu'aux températures auxquelles nous avons opéré, c'est-à-dire au-dessus de 700°, l'équilibre le plus stable du système renfermant l'azote et l'oxygène à l'état libre ou combiné, est réalisé par le mélange azote-oxygène. En effet, si dans les produits de la décomposition du protoxyde d'azote on trouve de l'oxyde d'azote à côté de proportions prépondérantes d'azote et d'oxygène, il faut s'attendre à ce que cet oxyde d'azote finisse aussi, en prolongeant assez longtemps l'action de la température, par se décomposer en azote et oxygène; ceci résulte en effet des études faites sur la décomposition de l'oxyde d'azote aux températures élevées. La même conclusion peut être tirée des expériences de *Hinshelwood* et *Prichard*¹⁾ qui, opérant en présence du platine, c'est-à-dire d'un catalyseur favorisant l'établissement du système le plus stable, n'ont trouvé que de l'azote et de l'oxygène dans les produits de la décomposition.

De ces faits, on doit déduire que l'oxyde d'azote formé n'est pas une étape dans la décomposition du protoxyde en ses éléments; car si cela était, on devrait trouver les plus fortes proportions d'oxyde d'azote dans les produits de décomposition, lorsque la réaction s'accomplit aux températures les plus basses, c'est-à-dire lorsque la vitesse de décomposition de l'oxyde d'azote est la plus faible. Il s'agit par conséquent d'une participation simultanée du protoxyde d'azote à deux espèces de décomposition, soit d'une bifurcation de la réaction de décomposition, selon les deux processus schématisés ci-dessous :

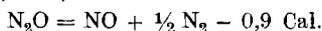


Ainsi donc si, à basse température (la réaction étant accélérée par la compression), l'oxyde d'azote donne du protoxyde, c'est le contraire qui se produit aux températures élevées. Bien qu'un système en cours d'évolution ne soit pas justiciable du principe de *Le Châtelier-van't Hoff*, on notera en outre, pour les variations des proportions de NO formées aux différentes températures, que tout se passe comme si, avec l'accroissement de température, le régime de décomposition

¹⁾ *Hinshelwood* et *Prichard*, loc. cit

se trouvait déplacé en faveur de celle des deux réactions ci-dessus indiquées, qui est la moins exothermique, soit celle qui fournit l'oxyde d'azote. Cependant, comme la vitesse de décomposition de l'oxyde d'azote s'accroît elle-même avec l'élévation de température, les proportions détruites de ce corps augmentent continuellement, d'où l'existence d'une teneur maximum en NO. Quant à l'optimum de la concentration en NO observée à débit croissant, il doit résulter du fait que la diminution du temps de séjour des gaz dans l'espace chauffé finira par réduire les proportions des molécules N₂O décomposés.

Il y a lieu aussi de revenir sur l'aspect spécial que revêt la transformation en oxyde d'azote d'une partie du protoxyde décomposé lorsqu'on envisage l'état de combinaison de l'azote. Au cours de la réaction, une certaine quantité d'azote passe, en effet, de l'état sous-oxydé N₂O, à l'état oxydé NO. Or, en raison des chaleurs de formation de N₂O (—20,6 Cal.) et de NO (—21,5 Cal.), une partie de l'azote avant d'être libéré à l'état moléculaire, qui est l'état de stabilité maximum à la température des essais, commence, en s'oxydant en NO, par prendre un état de stabilité moindre qu'à l'état initial. Il remonte pour ainsi dire à un niveau d'énergie plus élevé, puisqu'une mol.-gr. d'azote passant de l'état de protoxyde (N₂O) à l'état d'oxyde (2NO), absorbe 22,4 Cal. Naturellement, au total, l'énergie nécessaire à ce passage est plus faible, car, selon la réaction :



il y a en même temps une libération de la moitié de l'azote contenu dans le protoxyde, d'où un processus très faiblement endothermique. La majeure partie de l'énergie absorbée pour le passage de l'azote de l'état de protoxyde à l'état d'oxyde est empruntée à la réaction elle-même, et le reste à la chaleur ambiante fournie par la source calorifique extérieure. Donc, en résumé la décomposition du protoxyde d'azote aux températures élevées comporte la superposition d'un processus endothermique et d'un processus exothermique, alors que la décomposition de l'oxyde d'azote, à la température ordinaire, est caractérisée par la superposition de deux processus exothermiques.

Il convient, pour terminer, d'examiner le côté technique du phénomène étudié. Il n'est pas exagéré de dire à ce propos que, en raison des fortes proportions d'oxyde produites lors de la décomposition du protoxyde, le problème de la fixation d'azote sous forme d'oxyde serait résolu s'il était facile de fixer de l'azote sous forme de protoxyde. En d'autres termes, le problème de la fixation d'azote sous forme d'oxyde, c'est-à-dire sous une forme récupérable, serait ramené à la fixation sous forme de protoxyde, forme non récupérable de l'azote fixé.

Mais, malheureusement, cette solution du problème ne peut être prise en considération, car, d'après ce que l'expérience d'accord avec

la théorie¹⁾ a montré, la fixation d'azote sous forme de protoxyde est une opération qui paraît très malaisée, beaucoup plus difficile en tous cas à réaliser que la fixation sous forme d'oxyde.

Il existe bien un brevet déjà ancien pris par *Raoul Pictet*²⁾, revendiquant la formation possible de protoxyde d'azote en proportions notables en soumettant à un refroidissement énergique un mélange azote-oxygène porté à une température très élevée. Mais ces données plutôt vagues n'ont pas reçu de confirmation expérimentale ultérieure. Les seules indications présentant quelque garantie d'exactitude sur ce sujet ont été fournies par *Warburg* et *Leithaeuser*³⁾. En se servant d'une méthode d'analyse basée sur l'observation des bandes d'absorption ultra-rouge, ces auteurs ont constaté lors de l'effluation de l'air, à côté de la formation de l'ozone qui est prédominante, celle de N_2O et de N_2O_5 .

Les recherches consignées dans cette notice feront l'objet d'un exposé plus détaillé dans le *Journal de Chimie physique*.

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

Pufferstudien I. Pufferungskapazität und biochemische Wirkung

von **Hans Moser**

(12. III. 26.)

Nachdem vor anderthalb Jahrzehnten *L. J. Henderson*⁴⁾ in systematischen Erörterungen die Aufmerksamkeit darauf gelenkt hat, dass die tierischen und pflanzlichen Organismen in ganz besonderem Masse befähigt sind, die Reaktion der in ihnen vorhandenen Flüssigkeiten innerhalb recht enger Grenzen konstant zu erhalten, hat sich die Forschung diesem Gebiet in steigendem Masse zugewandt, zumal es dank der Untersuchungen, namentlich von *S. P. L. Sørensen* und *L. Michaelis*, bald darauf gelang, die „wahre Acidität“ tierischer Flüssigkeiten durch Messung der H-Ionenkonzentration exakt zu bestimmen. Es zeigte sich, dass der Organismus im wesentlichen die Reaktion seiner Körperflüssigkeiten dadurch aufrecht erhält, dass in ihm verdünnte Lösungen von schwachen Säuren bzw. Basen mit den dazu gehörigen Salzen vorhanden sind (oder auch von Körpern wie den Aminosäuren, die als Zwitterionen sowohl schwach basische als auch schwache Säurefunktion entfalten können), und die daher bei Änderung der H-Ionenkonzentration regulierend wirken können. Derartige Mischungen, die man als Puffer (Regulatoren, Moderatoren)

¹⁾ *Matignon*, C. r. **153**, 203 (1912), et *E. Briner*, J. chim. phys., **12**, 114 (1914).

²⁾ D. R. P. 226867.

³⁾ Ann. Physik, **28**, 313 (1909).

⁴⁾ Ergebnisse Physiol. **8**, 254 (1908).

zu bezeichnen pflegt, können ebenso in vitro zur Herstellung von Lösungen bestimmter H-Ionenkonzentrationen dienen, wie sie im Organismus die Reaktion konstant zu erhalten vermögen.

Die Wichtigkeit wohldefinierter H-Ionenkonzentrationen für die fermentativen Vorgänge ist schon lange bekannt. Wie notwendig sie zur Charakterisierung und Isolierung der Enzyme sind, zeigen neuerdings ganz besonders die Untersuchungen *R. Willstätter's*, *H. v. Euler's* und ihrer Schüler, die Pufferlösungen mit bestimmtem H-Ionengehalt ständig zur Abscheidung und Kennzeichnung der Fermente angewandt haben.

Den Puffermengen, die in den tierischen Flüssigkeiten vorhanden sind, kommt also für das Leben eine besondere Bedeutung zu; um so merkwürdiger ist es, dass ihrer quantitativen Bestimmung bisher noch wenig Aufmerksamkeit zugewandt worden ist. Als erste haben wohl *M. Koppel* und *K. Spiro* kurz vor dem Krieg nach dieser Richtung hin Versuche angestellt, später auch *van Slyke*.

*Koppel-Spiro*¹⁾ gelangen auf Grund eingehender theoretischer Erörterungen zu einem Mass der Puffermenge, indem sie den „Quotienten bilden aus einerseits dem Plus an Säure bzw. Alkali, welches die Lösung für eine bestimmte Reaktionsverschiebung mehr braucht als eine pufferfreie Lösung und andererseits der entsprechenden Änderung des H-Ionen-Exponenten, wobei die Reaktionsverschiebung selbst sehr klein sein soll

$$\pi = \frac{\Delta(S-S_0)}{\Delta p_H}.$$

Ähnlich ist die Definition von *van Slyke*²⁾: „ $\pi = \frac{dB}{dp_H}$ ist der Differentialquotient der Erhöhung der Menge von zugesetzter Base *B*, ausgedrückt in Äquivalenten für ein Liter und der dabei stattfindenden Änderung von p_H “ (zitiert nach *M. Kolthoff*).

Es ist zu erwarten, dass der Organismus den Gehalt an Puffermengen genau so sorgfältig regulieren muss, wie es von der aus den Puffern resultierenden H-Ionenkonzentration bekannt ist. Dass ein Mangel an Pufferung lebensgefährlich ist, lehren zahlreiche Erfahrungen der Pathologie und ist vielfach experimentell belegt. Der entgegengesetzte Fall, das Vorhandensein eines Überschusses an Puffern, ist aber bisher meines Wissens nicht systematisch studiert; und doch verdient er, wie mich Untersuchungen belehrt haben, auch volle Berücksichtigung, denn es kann kein Zweifel bestehen, dass in den verschiedenen Organen, vielleicht sogar an den einzelnen Stellen ein und derselben Zelle die H-Ionenkonzentration wechselt. Man denke etwa an die Unterschiede der Reaktion im Magensekret und im Darmsekret oder überhaupt im ganzen Verdauungsrohr. Derartige Verschiebungen der Reaktion können natürlich nicht stattfinden, wenn Puffersubstanzen

¹⁾ Bioch. Z. 65, 409 (1914).

²⁾ J. biol. Chem. 52, 525 (1922).

im Überschuss vorhanden sind und einer Änderung der Reaktion einen allzu grossen Widerstand entgegensetzen. Es wird also unter geeigneten Umständen zu einer Vergiftung der Zelle bzw. des Organismus kommen, wenn ein Überschuss von Puffersubstanzen, selbst solchen, die an und für sich ganz unschädlich sind, der Herstellung jener Konzentration an H-Ionen hinderlich ist, die für den Ablauf der Zellfunktionen, z. B. der einzelnen Fermentwirkung, notwendig ist.

Dieser Fall lässt sich verwirklichen an der Hefe. Die Carboxylase der Hefe wirkt nach den Untersuchungen von *C. Neuberg* am besten bei einer H-Ionenkonzentration p_H zwischen 5,3—6,2, nach *H. v. Euler* und *K. Myrbäck*¹⁾ optimal bei $p_H = 6,2—6,8$. Verbringt man aber die Hefe in eine Lösung von sekundärem Phosphat, die nicht allzu konzentriert ist, so vermag die Hefe, auch wenn die Ausgangslösung ein p_H von 9,2 hat, doch noch den Zucker zu vergären, und dadurch, dass sie selbst Kohlendioxyd produziert, genügend primäres aus dem sekundärem Phosphat zu erzeugen, sodass die Vergärung weiter vor sich geht. Dabei zeigt sich, wie aus den Protokollen ersichtlich ist, dass das Phosphation auf die Vergärung selbst einen anregenden Einfluss hat.

Das haben namentlich in sehr wohl durchdachten Versuchen *H. von Euler* und *K. Myrbäck* gezeigt.

Steigert man aber die Natriumphosphat-Konzentration, so kommt man sehr bald an einen Punkt, wo die Hemmung überwiegt und schliesslich auch an einen Punkt, wo die Gärung vollkommen sistiert. Das liegt nicht etwa daran, dass die OH-Konzentration in den konzentrierten Lösungen eine höhere ist. Nach der grundlegenden Formel

$$h = K \cdot \frac{\text{primäres Phosphat}}{\text{sekundäres Phosphat}}$$

ist die absolute Konzentration ohne Einfluss. Experimentell fanden *L. Michaelis* und *A. Krüger*²⁾ eine allerdings nicht sehr erhebliche Abnahme der H-Ionen mit der Verdünnung. In einer Mischung gleicher Mengen $\frac{1}{15}$ -mol. Lösungen der beiden Phosphate ($h = 1,54 \cdot 10^{-7}$) sank h bei Verdünnung auf $\frac{1}{5}$ ungefähr auf $\frac{2}{3}$ ($h = 1,02 \cdot 10^{-7}$) und selbst bei 50-facher Verdünnung nur auf $0,817 \cdot 10^{-7}$. Die geringe Verschiebung ergibt sich leicht daraus, dass nach der *Bjerrum*'schen Aktivitätstheorie die obige Formel abgeändert werden muss in

$$h = K \cdot \frac{\text{freie Säure}}{f(a) \text{ Salz dieser Säure}}$$

Ich kann den *Michaelis-Krüger*'schen Befund, dass — worauf es hier wesentlich ankommt — mit der Verdünnung die Acidität abnimmt, auch für konzentriertere Phosphatlösungen bestätigen. Wurde eine Lösung von 0,674 mol. sekundärem mit 0,168 mol. primärem Phosphat sechsmal jeweils um die Hälfte verdünnt, so ergab sich eine Abnahme von

¹⁾ Z. physiol. Ch. **131**, 179 (1923).

²⁾ Bioch. Z. **119**, 307 (1921).

ungefähr 7,20 auf 7,38 p_H . Die Änderungen, kolorimetrisch kaum erkennbar, sind jedenfalls so gering, dass ihnen kein Einfluss auf die Gärung zugesprochen werden kann.

Man kann weiter gegen diese Versuche den Einwand erheben, dass die Hemmung der Gärung nicht durch die Vermehrung der Puffermenge bedingt sei, sondern einfach an der Steigerung des osmotischen Druckes durch die grossen Salzzusätze liege. Dass dieser Einwand nicht stichhaltig ist, davon kann man sich aber sehr leicht überzeugen, wenn man das sekundäre Phosphat mit osmotisch gleich wirksamen Mengen des primären Phosphats vergleicht. Dann sieht man, dass in den isosmotischen sauren Phosphatlösungen die Gärung noch vor sich geht, zwar verzögert durch den hohen osmotischen Druck der konzentrierten Salzlösung, aber doch noch in einer ganz unvergleichlich viel schnelleren Weise als bei dem sekundären Phosphat. Wir haben also in den beiden miteinander vergleichbaren Lösungen dieselbe Konzentration an Phosphat, variiert sind nur Natrium- und Wasserstoffionen; die Natriumionen als solche können nicht den massgebenden hemmenden Einfluss haben, denn eine Probe, wo wir auf 6 cm³ sekundäres Phosphat 3 cm³ Hefe haben, vergärt nicht innerhalb Stunden, ebenso auch, wenn wir 5 cm³ sekundäres Natriumphosphat auf 4 cm³ Hefe verwenden, wenn wir aber 7 cm³ vom primären Phosphat auf 2 cm³ Hefe nehmen, also 1 : 3½ Natrium, so geht die Vergärung noch vor sich. Dasselbe zeigt Tabelle III, die Änderungen des Natriumgehalts sind jeweils sehr gering (maximal 8,3%), auch die der Wasserstoffionen-Konzentration an sich nicht erheblich, nur die grosse Puffermenge gibt den Ausschlag.

Man könnte endlich einwenden, dass die Vergärung zwar in allen Lösungen in gleicher Weise vor sich gehe und nur nicht in Erscheinung trete, weil das gebildete Kohlendioxyd durch das alkalische Natriumphosphat gebunden werde. Ich habe daher in einigen Versuchen die Vergärung durch Titration der Glukose nach *Maquenne* bestimmt. Die Protokolle IV—VI zeigen wiederum die Bedeutung der Puffermenge, in Tabelle IV, Versuch 1, ist innerhalb der Versuchszeit überhaupt keine Vergärung eingetreten, in den anderen Versuchen aber ist sehr deutlich zu erkennen, dass die Hefe als lebendes Wesen die Fähigkeit hat, sich anzupassen. Durch jede gebildete Molekel CO₂ wird ja die H-Ionenkonzentration der Puffermenge gesteigert und die Reaktion damit dem Optimum genähert.

Unsere Versuche zeigen also eine Verzögerung bzw. gänzliche Hemmung der Vergärung, die nicht bedingt ist durch die Konzentration an Salz, Na₂-, PO₄-Ionen an sich, sondern durch die Quantität von Puffersubstanz, welche erst auf eine andere H-Ionenkonzentration gebracht werden muss. Chemisch sind die PO₄-Ionen ein Reizmittel für die Hefegärung; sie sind bekanntlich das notwendige Co-enzym, sodass kleine Dosen die Gärung fördern, auch wenn wir das alkalische Phosphat verwenden. Grosse Dosen des letzteren aber sind nicht

durch spezifisch-chemische oder osmotische Wirkung, sondern nur durch die Pufferwirkung ein starkes Gift: Vergiftung durch Pufferung. So haben wir durch das Zusammenwirken zweier ganz verschiedener Vorgänge ein Phänomen, das irrtümlicherweise als Bestätigung des sogenannten *Arndt-Schulz'schen* Gesetzes angesehen werden könnte. Zu den physikalisch-chemischen Faktoren, welche bezüglich der Wirkung neben den rein chemischen in Betracht gezogen werden müssen, gehört also ausser Konzentration bzw. osmotischem Druck, Temperatur, Wasserstoffionen-Konzentration usw. auch die Pufferungs-Kapazität. Diese spielt, worauf ich an dieser Stelle zum Schluss nur hinweisen möchte, auch sonst biologisch eine wichtige Rolle. Sprechen doch z. B. viele Erfahrungen dafür, dass für den Unterschied in der Verdaulichkeit zwischen Frauenmilch und Kuhmilch für den Säugling nicht nur die absoluten Konzentrationsverhältnisse, sondern namentlich auch die Puffermengenverhältnisse von massgebender Bedeutung sind.

Tabelle I

Na ₂ HPO ₄ · 2 H ₂ O 15%	Wasser	Hefe 10%	Glucose 30%	Gebildete CO ₂ nach Minuten:							
				30	40	50	60	75	90	105	115
—	5,0	4,0	1,0	0,2	1,3	3,0	4,2	—	—	—	—
5,0	0,0	4,0	1,0	—	—	—	—	—	—	Spur	0,6
2,5	2,5	4,0	1,0	—	—	—	—	0,3	0,9	2,2	3,4
1,25	3,75	4,0	1,0	—	—	—	0,7	3,0	4,4		
0,62	4,38	4,0	1,0	—	—	0,6	2,2	5,0			
0,31	4,69	4,0	1,0	—	0,2	1,1	2,8	5,5			
0,16	4,84	4,0	1,0	0,6	2,3	4,1	5,8				
0,08	4,92	4,0	1,0	0,3	1,9	3,7	5,6				
0,0	6,0	3,0	1,0	0,2	0,8	1,9	3,3	4,9			
0,0	0,0	3,0	1,0	—	—	—	schwache Gärung beginnt nach 3 Std.				
0,0	7,0	2,0	1,0	0,2	0,5	1,2	2,4	4,0	5,5		
7,0	0,0	2,0	1,0	—	—	—	schwache Gärung beginnt nach 6 Stunden				
0,0	8,0	1,0	1,0	—	—	0,1	0,3	1,0	2,3		
8,0	0,0	1,0	1,0				dauernd gehemmt				

Tabelle II

NaH ₂ PO ₄ 1 H ₂ O 11,6%	Hefe 10%	Glucose 30%	Gebildete CO ₂ nach Minuten:			
			30	40	50	65
5,0	4,0	1,0	0,7	2,3	3,8	5,4
6,0	3,0	1,0	0,2	1,4	3,0	4,5
7,0	2,0	1,0	Sp.	0,3	1,0	2,3
8,0	1,0	1,0	Vergärung beginnt nach 1 Stunde, siehe Wasserkontrolle unter Tabelle I.			

Tabelle III

Wasser	Na ₂ HPO ₄ · 2 H ₂ O 15%	NaH ₂ PO ₄ 1 H ₂ O 11,6%	Glucose 30%	Hefe 10%	P _H	Gebildete CO ₂ nach Minuten:				
						30	70	130	160	190
6,0	—	—	1,0	3,0	—	0,4	6,0	—	—	—
—	6,0	—	1,0	3,0	9,18	—	—	—	0,1	0,2
—	5,75	0,25	1,0	3,0	8,05	—	—	Sp.	1,0	1,7
—	5,50	0,50	1,0	3,0	7,90	—	—	0,6	1,2	2,2
—	5,25	0,75	1,0	3,0	7,78	—	—	1,2	2,5	3,6
—	5,00	1,00	1,0	3,0	7,57	—	—	1,7	3,0	4,3

Tabelle IV

Na ₂ HPO ₄ · 2 H ₂ O 15%	NaH ₂ PO ₄ 1 H ₂ O 11,6%	Glucose 10%	Hefe 10%	Bei Gärdauer von 2 Std., Abnahme der Glucose 1) um
8,5	0,0	1,0	0,5	—
4,25	4,25	1,0	0,5	37,7 %
—	8,5	1,0	0,5	37,2 %

Tabelle V

Na ₂ HPO ₄ · 2 H ₂ O 15%	NaH ₂ PO ₄ 1 H ₂ O 11,6%	Glucose 10%	Hefe 10%	Bei Gärdauer von 2 Std., Abnahme der Glucose um
8,0	—	1,0	1,0	18,5 %
4,0	4,0	1,0	1,0	ca 73 %
—	8,0	1,0	1,0	ca 79 %

Tabelle VI

Na ₂ HPO ₄ · 2 H ₂ O 15%	NaH ₂ PO ₄ 1 H ₂ O 11,6%	Glucose 10%	Hefe 10%	Bei Gärdauer von 3 Std., Abnahme der Glucose um
8,0	0,0	1,0	1,0	22,8 %
0,0	8,0	1,0	1,0	ca 96 %

Basel, Physiologisch-chemische Anstalt der Universität.

1) Es wurden immer von einem Versuchsquantum die eine Hälfte 2 (bezw. 3) Stunden lang der Vergärung überlassen, in der anderen die Hefe sofort durch Aufkochen abgetötet. Durch Vergleich der jeweils gefundenen Glucosemengen ergeben sich obige Zahlen.

Untersuchungen über organische Phosphorsäureverbindungen III. Eine Eisenbestimmungsmethode I

von Fritz Zetzse und Marcel Nachmann.

(17. III. 26.)

Im Zusammenhang mit den Untersuchungen über „Bildung und Altern der Schriftzüge“¹⁾ suchte der eine von uns nach einer Methode, die es erlaubte, Ferri-eisen in eine, wenn möglich auch in mineral-saurer Lösung, unlösliche Form überzuführen. Hierbei wurde unsere Aufmerksamkeit durch die präparative Verwendung von Phenyl-phosphorsäure-derivaten zur Darstellung der Phosphorsäure-ester mehrwertiger Alkohole²⁾ auf organische Phosphorsäure-derivate hingelenkt, von denen, nach Literaturangaben, eine Anzahl in Salzsäure schwer lösliche Ferrisalze geben. Von diesen seien hervorgehoben die Phenyl-phosphorsäure³⁾, die Phenyl-phosphin-säure⁴⁾ und die phenyl-phosphinige Säure⁴⁾, die *p*-chlor-phenyl-phosphinige Säure⁴⁾ und das Glykolsäure-phosphit⁵⁾. Von anorganischen Verbindungen seien die Tri- und Tetra-meta-phosphimsäuren⁶⁾ erwähnt. Wir haben daraufhin eine grössere Anzahl Phosphorsäurederivate auf die Bildung schwer löslicher Ferrisalze untersucht, indem wir die Alkalisalze der betreffenden Säuren mit Ferrichlorid in wässriger Lösung umsetzten und die all-fällig ausgeschiedenen Ferrisalze auf ihre Zersetzlichkeit durch n. Salzsäure prüften. Keine Eisenfällung bei der doppelten Umsetzung gaben die: α - und β -Glycerin-phosphorsäure, β -Phosphin-milchsäure, Allyl-, 1-Brom-äthanol-2-phosphorsäure, 1-Jod-propandiol-2,3-phosphorsäure-3, 1-Brom-propanol-3-phosphorsäure, 1-Chlor-propandiol-2,3-phosphorsäure-3, Brenzkatechin- und Salicyl-phosphorsäure. In n. Salzsäure lösten sich die anfänglich ausgeschiedenen Salze folgender Säuren: Bis-(trichlorphenyl)-phosphorsäure, *p*-Nitrophenyl-, Thiophenyl-Guajakol-, Anilido-, Di-anilido-, Anilido-phenyl-phosphorsäure, während die Ferrisalze der: Phenyl-, Di-phenyl-, *p*-Bromphenyl-, Bis-*p*-chlorphenyl-, Bis-*p*-bromphenyl-, Bis-*o*-chlorphenyl-, β -Naphtyl-, Bis- β -naphtyl-, Benzyl-phosphorsäure und der Hydrochinon-di-phosphorsäure sich nur teilweise, bezw. scheinbar gar nicht lösten. Sämtliche schwer löslichen Ferrisalze stellten hellgelbe, amorphe, voluminöse

¹⁾ A. **434**, 233 (1923); **445**, 285 (1925).

²⁾ Helv. **9**, 297 (1926).

³⁾ Jacobsen, B. **8**, 1521 (1875).

⁴⁾ Michaelis, A. **181**, 303 (1875); **193**, 226 (1876).

⁵⁾ Nylén, B. **57**, 1023 (1924).

⁶⁾ Schenk und Römer, B. **57**, 1343 (1924).

Flocken dar¹). Die Schwerlöslichkeit in Säuren scheint demnach hauptsächlich den aromatischen Phosphorsäurederivaten zuzukommen. Um bei der letzteren Gruppe einen Anhaltspunkt über die Zersetzlichkeit der Ferrisalze in überschüssiger Salzsäure zu erhalten, wurden Vergleiche in 0.025-n. Salzsäure mittelst der Rhodanidmethode vorgenommen, wobei sich die Säuren mit abnehmender Löslichkeit wie folgt anordnen lassen: Anilido-phenyl-, Guajakol-, Bis-trichlorphenyl-, Phenyl-, Di-phenyl-, Di- β -naphthyl-, p-Chlorphenyl-, p-Bromphenyl-, Bis-p-chlorphenyl- und Bis-o-chlorphenyl-phosphorsäure. Nur die letzten vier Säuren ergaben keine Rhodanfärbung. Es sind interessanterweise halogenierte Verbindungen. Jedoch bedingt eine Anhäufung von Halogenen, wie in der Bis-trichlorphenyl-phosphorsäure wieder erhebliche Unbeständigkeit des Ferrisalzes gegenüber verdünnter Salzsäure. Um näheren Aufschluss über dies Verhalten der Ferrisalze in Abhängigkeit von der Konstitution zu erhalten, bedarf es offenkundig noch grösseren Materials. Da für die Praxis eine so niedrige Salzsäurekonzentration von 0.025-n. nicht brauchbar ist, haben wir das Verhalten der vier schwer zersetzlichen Ferrisalze gegenüber steigenden Säurekonzentrationen untersucht und festgestellt, dass erst über 4-proz. Salzsäure eine merkliche Zersetzung verursacht, wenn gleichzeitig Ammoniumsalze (Ammonium-chlorid, -sulfat, -nitrat) zugegen sind, während ohne diese die Grenze bei 2-proz. Salzsäure liegt. Hierbei müssen wir erwähnen, dass die Art der Darstellung der Eisensalze nicht ohne Einfluss auf ihr weiteres Verhalten gegen Mineralsäuren ist. Obige Angaben beziehen sich auf frisch dargestellte, kalt gefällte Salze. Die Resultate werden günstiger, wenn die Ferrisalze entweder längere Zeit — bis mehrere Tage — stehen bleiben oder in der Wärme dargestellt werden. Am besten ist es — wie w. u. angegeben — eine Stunde auf dem siedenden Wasserbade zu lassen und dann wieder auf Zimmertemperatur abzukühlen. Auf diese Weise gealterte Salze werden bei Gegenwart von 2% Ammoniumchlorid erst von über 8-proz. Salzsäure zersetzt. Da es nun günstiger sein wird, nicht erst, wie bisher beschrieben, durch doppelte Umsetzung das Ferrisalz zu erzeugen und es nachher mit Salzsäure zu behandeln, sondern gleich aus etwa normaler bis doppelnormaler Salzsäure zu fällen, haben wir daraufhin die vier Phosphorsäure-ester mit dem Ergebnis geprüft, dass nur die Bis-o-chlorphenyl- und die Bis-p-chlorphenyl-phosphorsäure praktisch in Frage kommen. Die Bis-p-bromphenyl-phosphorsäure gibt unter diesen Bedingungen auffallenderweise keine Fällung in schwefelsaurer und die p-Bromphenyl-phosphorsäure keine in salzsaurer Lösung. Von den beiden Chlorverbindungen, die im übrigen gleichwertig sind, geben wir der Bis-p-chlorphenyl-phosphorsäure den Vorzug, da die o-Verbindung infolge ihres Schmelzpunktes von 105⁰ sich aus heissem Wasser anfangs

¹) Die Ferrosalze sind meistens leicht löslich und werden durch Mineralsäuren sofort zerlegt.

ölig ausscheidet und so den Analysengang beeinträchtigt. Besondere Untersuchungen haben wir noch über die Ammoniumsalzkonzentration angestellt. Der Mindestgehalt soll darnach 1% betragen, doch erreicht man sicherere Resultate mit 2 Prozent Gehalt. Erwähnen möchten wir hier, dass die Fällung von Ferriacetat in essigsaurer Lösung bei Gegenwart von Ammoniumacetat nicht quantitativ ist, aber durch Zusatz von Mineralsäuren quantitativ wird. Die Eigenschaften des Ferrisalzes der Bis-p-chlorphenyl-phosphorsäure sind w. u. angegeben.

Da als Abscheidungsform das in mineralaurer Lösung gefällte Ferrisalz der Bis-p-chlorphenyl-phosphorsäure vorliegt, stehen als Bestimmungsform drei Wege zur Verfügung:

- 1) die direkte Bestimmung als Ferrisalz der Bis-p-chlorphenyl-phosphorsäure,
- 2) die Bestimmung als Eisenpyrophosphat, durch Veraschen und Glühen des Ferrisalzes,
- 3) die Bestimmung als Eisenoxyd, durch Überführen des Ferrisalzes mit Ammoniak in Ferrihydroxyd. Hierbei bietet sich die Möglichkeit, das ausgeschiedene Ferrihydroxyd durch Lösen in Säuren titrimetrisch oder kolorimetrisch statt gravimetrisch zu bestimmen.

Von diesen drei Wegen schied der zweite aus, da durch Glühen des Ferrisalzes kein Rückstand von konstanter Zusammensetzung zu erhalten war. Der erste Weg hat bisher eine Reihe guter Resultate gegeben, bedarf aber noch weiteren Ausbaus. Wir hoffen bald Näheres darüber mitteilen zu können. Im Folgenden haben wir den dritten Weg eingeschlagen und erläutern gleich die Ausführung einer Analyse an folgendem Beispiel:

Es liegt eine Ferrichloridlösung vor, die etwa 30 mgr Eisen enthält. Die Lösung wird im Becherglas mit Wasser auf ungefähr 150 cm³ aufgefüllt.

Man gibt soviel Ammoniumchlorid in fester Form oder in konzentrierter Lösung hinzu, dass nach der Fällung die Konzentration dieses Salzes über 1% beträgt (im angeführten Fall ungefähr 3—4 gr). Hierzu fügt man 25 cm³ konzentrierte Salzsäure (1,19), sodass in annähernd doppelt-normal saurer Lösung gefällt wird.

Das Fällungsmittel liegt in Form einer 0.1-n. Lösung des Natrium- oder Ammoniumsalzes der Bis-p-chlorphenyl-phosphorsäure vor¹⁾. Es wird unter Umrühren tropfenweise aus einer Bürette zugegeben, bis die Lösung über dem entstehenden Niederschlag entfärbt ist. Dann ist die theoretisch erforderliche Menge an Fällungsmittel ungefähr in der Lösung vorhanden (im angeführten Falle 25 cm³). Beim Zusatz des Fällungsmittels findet anfangs eine milchige Trübung statt, das Ferrisalz scheidet sich darauf bald in gelblichen Flocken aus, die sich beim Erwärmen auf dem Wasserbade zusammen ballen. Bei kleineren

¹⁾ Die Firma *E. Merck*, Darmstadt hat liebenswürdigerweise die Darstellung des Reagenzes übernommen.

Eisenmengen — etwa 4—5 mgr im Liter — bildet sich der Niederschlag erst nach längerem Stehen auf dem Wasserbade.

Nach der Fällung stellt man das Becherglas auf ein siedendes Wasserbad und gibt nach einer halben Stunde noch ein Sechstel bis ein Fünftel der angewandten Menge Fällungsmittel in dünnem Strahle hinzu und erwärmt noch eine halbe Stunde auf dem Wasserbade.

Das Becherglas wird jetzt in kaltes Wasser gestellt. Nach frühestens einer halben Stunde wird der auf Zimmertemperatur abgekühlte Inhalt durch ein 11 cm Filter abfiltriert, wobei die letzten Reste mit n. Salzsäure aufs Filter gebracht werden. Man wäscht mit der Spritzflasche unter Aufwirbelung des Niederschlages, mit 100 cm³ n. Salzsäure, 50 cm³ kalten und 100 cm³ heissem Wasser gut aus.

Nun wird der Niederschlag mit Wasser in das gleiche Becherglas zurückgespült und das Volumen auf ungefähr 100 cm³ gebracht. Man gibt etwas Ammoniumchlorid hinzu, erwärmt auf 70° und lässt unter Umrühren verdünntes Ammoniak zufließen. Das gelbliche Ferrisalz wird fast augenblicklich in gut filtrierbares Ferrihydroxyd und lösliches Ammoniumsalz der Bis-p-chlorphenyl-phosphorsäure zerlegt. Das Gemisch wird gut umgerührt und annähernd 10 Minuten auf dem Wasserbade gelassen, bis das gesamte Ferrisalz in Hydroxyd umgewandelt ist.

Das Ferrihydroxyd wird durch das gleiche Filter filtriert, wobei Spuren zurückgebliebenen Ferrisalzes leicht zersetzt werden. Der Niederschlag wird ausgewaschen, verascht, geglüht und das Eisen als Oxyd zur Wägung gebracht.

In der folgenden Zusammenstellung sind eine Anzahl Beleganalysen aufgeführt, die zeigen, dass unter wechselnden Bedingungen Eisenwerte erhalten werden, die innerhalb der normalen Fehlergrenzen liegen. Die verwendeten Ferrisalzlösungen waren gravimetrisch und titrimetrisch eingestellt.

	Fe angew. mgr	Fe gef. mgr	Diff. mgr	Bemerkungen
1.	27,2	27,2	0	
2.	33,7	33,7	0	
3.	13,6	13,6	0	
4.	66,3	66,2	- 0,1	
5.	66,3	66,5	+ 0,2	
6.	33,0	33,0	0	
7.	37,1	37,1	0	
8.	37,1	37,1	0	in 2-n. Salpetersäure unter Zusatz von Ammoniumnitrat
9.	59,5	59,5	0	Ferrinitrat " " " "
10.	33,7	26,9	- 8,8	
11.	33,0	32,9	- 0,1	in 2-n. Schwefelsäure unter Zusatz von Ammoniumsulfat
12.	33,0	32,8	- 0,2	in 2-n. Phosphorsäure unter Zusatz von Ammoniumphosphat
13.	33,0	32,7	- 0,3	
14.	33,0	32,8	- 0,2	mit Bis-o-chlorphenyl-phosphorsäure.

Bemerkungen.

1. Es empfiehlt sich nicht, anstatt des Filters Goochziegel oder Tiegel mit poröser Porzellanplatte zu verwenden und womöglich das Ferrisalz in diesen mit Ammoniak zu zersetzen, da der Niederschlag des Ferrisalzes infolge des Saugens sehr kompakt wird, sich schwer auswaschen lässt, sich durch Ammoniak nur sehr langsam zersetzen lässt, und da das Eisenhydroxyd die Poren sehr bald verstopft. Es empfiehlt sich auch nicht, das Fällungsmittel in stärkerer als der angegebenen Konzentration zu verwenden. Es fällt dann beim Einfließen in die saure Lösung ölig aus, um zu grossen Kugeln zu erstarren, die kaum auswaschbar sind und durch Ammoniak sehr langsam zersetzt werden.

2. Das Füllen in 2-n. Salpeter-, Schwefel- und Phosphorsäure gibt, wie die Analysen 8, 9, 11 und 12 zeigen, ebenfalls gute Werte, nur lässt sich hier nicht der Punkt, bei dem ungefähr die theoretische Menge Fällungsmittel zugeflossen ist, an der Entfärbung der Flüssigkeit, wie bei salzsauren Ferrichloridlösungen, ohne weiteres erkennen. Als Kriterium kann hier bei einiger Übung das Ausbleiben der milchigen Trübung genommen werden. Beim Arbeiten in Salpetersäure nimmt die Flüssigkeit auf dem Wasserbade, wohl infolge geringfügiger Nitrierung, eine schwach gelbliche Farbe an.

3. Unsere Vorschrift bezieht sich auf Eisenmengen von 20—40 mgr. Bei höherem Eisengehalte wird die Fällung vorteilhaft in einem entsprechend grösserem Flüssigkeitsvolumen vorgenommen und grössere Filter benutzt, da die Abscheidungsform sehr voluminös ist.

4. Bei Analyse 13 war statt des einstündigen Erhitzens auf dem Wasserbade zehn Minuten im Sieden erhalten und dann ebenfalls auf Zimmertemperatur abgekühlt worden. Für diese und grössere Eisenmengen ist dieses zeitsparende Verfahren nicht besonders empfehlenswert, da das voluminöse Eisensalz beim Sieden schaumig aufgetrieben und mitunter verspritzt wird. Langes Sieden führt zur geringen Verseifung der Säure, kenntlich am Auftreten des Chlorphenolgeruches.

5. Nach der Fällung kann man sich vergewissern, ob das Ferriion völlig niedergeschlagen ist, durch Prüfen des Filtrates mit Rhodanid oder nach dem Abstumpfen der Mineralsäure mit Kaliumferrocyanid. Versuche mit Rhodanid als Indikator Ferrichloridlösungen mit einer Lösung des Fällungsmittels zu titrieren, gaben nicht genügend exakte Werte.

6. Durch Ansäuern der durch Zersetzung des Ferrisalzes erhaltenen ammoniakalischen Filtrate mit starker Salzsäure lässt sich die Bis-p-chlorphenyl-phosphorsäure leicht wiedergewinnen.

7. Analyse 10 zeigt, dass nicht heiss filtriert werden darf; Analyse 14 wurde mit dem Ammoniumsalz der Bis-o-chlorphenyl-phosphorsäure ausgeführt. Obwohl der Wert befriedigend ist, ist sie nicht sehr geeignet, da sie schon in der Kälte anfangs ölig ausfällt.

Über die Verwendung dieser Methode zur Trennung und Bestimmung von Ferri-eisen neben den üblichen Kationen und Anionen und einigen organischen Verbindungen werden wir in Kürze Mitteilung machen.

Dass wir uns in der vorliegenden Untersuchung vorläufig mit Phosphorsäure-estern beschäftigt haben, hat einen rein präparativen Grund. Die Ester lassen sich leicht darstellen, während die voraussichtlich noch geeigneteren Phosphinsäuren, wie schon aus der Literatur hervorgeht und unsere eignen Bemühungen bestätigten, vorläufig nicht in befriedigender Ausbeute erhalten werden konnten.

Wir beschreiben noch die Darstellung einiger Phosphorsäure-ester, die wir teils etwas abgeändert, teils neu ausgearbeitet haben.

Mono-p-chlorphenyl- und Bis-p-chlorphenyl-phosphorsäure.

88 gr p-Chlorphenol werden mit 93 gr Phosphoroxychlorid am eingeschliffenen Rückflusskühler auf dem Sandbade langsam erhitzt und bis zum Aufhören der Chlorwasserstoffentwicklung im gelinden Sieden erhalten (8—11 Stunden). Der Kolbeninhalt wird in einen tarierten Destillierkolben gebracht und im Vakuum fraktioniert. Anfangs geht eine kleine Menge Phosphoroxychlorid über und bei 142° und 11 mm das p-Chlorphenyl-phosphorsäure-dichlorid. Wenn die Temperatur zu fallen beginnt, unterbricht man die Destillation. Der noch warme Kolbeninhalt, der aus dem Bis-p-chlorphenyl-phosphorsäure-chlorid und dem Tri-p-chlorphenyl-phosphat besteht, wird unter Umrühren in 20-proz. Natronlauge eingetragen und zur völligen Verseifung auf dem Wasserbade eine Stunde erwärmt. Man berechnet die zur Verseifung nötige Menge Natriumhydroxyd, indem man den Kolbeninhalt als Monochlorid annimmt und einen Überschuss von 5% hinzufügt. Beim Abkühlen scheidet sich das Natriumsalz der Bis-p-chlorphenyl-phosphorsäure in kompakten Krystallen aus, das nach längerem Stehen in Eis abgesaugt und aus Wasser umkrystallisiert wird.

Zur Gewinnung der p-Chlorphenyl-phosphorsäure wird das Dichlorid unter Umrühren in kleinen Anteilen in überschüssige 10-proz. Natronlauge eingetragen, wodurch es schnell unter lebhafter Erwärmung verseift wird. Aus der so erhaltenen Lösung von Natriump-chlorphenyl-phosphat und Natriumchlorid wird letzteres durch Zugabe von viel Alkohol und gelindes Erwärmen abgeschieden und scharf abgesaugt. Das Filtrat wird bis zur völligen Entfernung des Alkohols eingedampft und unter Eiskühlung mit konz. Salzsäure versetzt, bis die p-Chlorphenyl-phosphorsäure auszufallen beginnt. Man fügt nun noch etwas Salzsäure hinzu und lässt im Eisschrank längere Zeit stehen. Die in schönen Krystallen ausgeschiedene Säure wird am besten aus wenig Alkohol umkrystallisiert.

Wir haben nach dieser Methode durchschnittlich 7% p-Chlorphenyl-phosphorsäure und 76% Bis-p-chlorphenyl-phosphorsäure erhalten. Den Schmelzpunkt der letzteren fanden wir etwas höher als er in der Literatur angegeben ist, nämlich zu 133—135° (korr.).

Die Bis-p-chlorphenylphosphorsäure gibt nicht nur den charakteristischen Niederschlag mit Ferrisalzlösungen¹⁾, sondern auch mit einer grossen Anzahl Aminen auch in essigsaurer Lösung schwerlösliche Salze²⁾. Mit Harnstoff erhielten wir keine Fällung. Sie fällt stark Gelatine und andere Eiweisslösungen.

¹⁾ Die Salze mit anderen Kationen werden in der nächsten Mitteilung besprochen.

²⁾ Es bleibt zu untersuchen, ob sich diese Säure zur Charakterisierung von Alkaloiden eignet.

Ferrisalz der Bis-p-chlorphenyl-phosphorsäure.

Zur Darstellung dieses Salzes eignet sich am besten das Verfahren, in einem Überschuss von Ferrichlorid in salzsaurer Lösung mit dem Natriumsalz der Bis-p-chlorphenyl-phosphorsäure zu fällen, da sich das überschüssige Ferrichlorid mit n. Salzsäure leichter entfernen lässt, als die in Säure und Wasser ziemlich schwerlösliche Bis-p-chlorphenyl-phosphorsäure, die man in Anlehnung an das analytische Verfahren erhalten würde. Das Ferrisalz wird dann bis zum Verschwinden der Reaktion auf Chlorwasserstoff mit kaltem Wasser (s. w. u.) ausgewaschen und bei 100—110° getrocknet. Es enthält auch im Exsiccator über Calciumchlorid getrocknet kein Krystallwasser, ist ein lockeres, amorphes Pulver von ganz schwach gelblicher Farbe, schmilzt nicht, sondern zersetzt sich beim Erhitzen auf höhere Temperatur unter dem Auftreten des Geruchs nach Chlorphenol. Durch Alkalien, Alkalicarbonate und Bicarbonate, Ammoniak und Ammoniumcarbonat wird es in der Kälte langsam, schnell in der Hitze in Ferrihydroxyd und die entsprechenden Salze der Bis-p-chlorphenyl-phosphorsäure zerlegt. Harnstofflösungen greifen es nicht an. Durch Kaliumferrocyanidlösung wird es langsam unter Bildung von Berlinerblau zersetzt. Mit Ammonium-rhodanid reagiert es dagegen nicht. Selbst bei tagelanger Einwirkung wird es von Schwefelwasserstoff in wässriger Suspension nicht verändert. Rauchende Salzsäure löst das Ferrisalz sofort. Das in feuchtem Zustande gelbliche Salz wird beim Auswaschen mit viel Wasser in der Kälte langsam, in der Hitze schneller hydrolytisch gespalten und färbt sich braun. Frisch gefällt wird es in feuchtem Zustande durch Alkohol und durch Äther so fein zerteilt, dass es durch ein quantitatives Filter läuft.

0,2504 gr Subst. gaben	0,3923 gr CO ₂ und	0,0561 gr H ₂ O
0,1552 gr Subst. gaben	0,1304 gr AgCl	
0,6250 gr Subst. gaben	0,0504 gr Fe ₂ O ₃	
(C ₁₂ H ₈ O ₄ Cl ₂ P) ₃ Fe (1010)	Ber. C 42,77 H 2,40 Cl 21,06 Fe 5,53%	
	Gef. „ 42,68 „ 2,51 „ 20,78 „ 5,64%	

Bis-o-chlorphenyl-phosphorsäure.

88 gr o-Chlorphenol und 93 gr Phosphoroxychlorid werden wie bei der p-Verbindung beschrieben in Reaktion gebracht, destilliert und verseift. Im Gegensatz zur p-Verbindung kann das Natriumsalz der Bis-o-chlorphenyl-phosphorsäure infolge seiner grossen Löslichkeit nicht gut zur Isolierung benutzt werden. Dagegen kann die Säure über das Ferrisalz in guter Ausbeute gewonnen werden¹⁾. Zu diesem Zwecke trägt man die durch Verseifung erhaltene Lösung des Natriumsalzes unter Umrühren langsam in eine salzsaure Ferrichloridlösung ein, sodass nach beendeter Eintragung noch ein Überschuss von Ferri-ion

¹⁾ Das durch die Vakuumdestillation erhaltene o-Chlorphenyl-phosphorsäuredichlorid ging uns bei der Verseifung durch ein Missgeschick verloren.

und Salzsäure vorhanden ist. Das ausgeschiedene Ferrisalz wird nach einigem Stehen scharf abgesaugt, mit Wasser gewaschen und mit verdünntem Ammoniak in der Wärme zerlegt. Vom ausgeschiedenen Ferrihydroxyd wird abfiltriert und die Mutterlauge nach dem Auswaschen auf dem Wasserbade wiederholt eingedampft, wodurch das durch die Verseifung des Triphosphats entstandene o-Chlorphenol entfernt wird. Der krystalline Rückstand — das Ammoniumsalz — wird aus siedendem Wasser umkrystallisiert. Man erhält so kleine kompakte Nadeln. Das Salz enthält kein Krystallwasser. Die freie Säure wird aus dem Ammoniumsalz durch vorsichtiges Ansäuern unter Kühlung in feinen, glänzenden, farblosen teilweise zu Blättchen verfilzten Nadeln vom Smp. 105—106° (korr.) erhalten.

Die Bis-o-chlorphenyl-phosphorsäure entspricht in ihren Löslichkeitsverhältnissen im allgemeinen der p-Verbindung.

0,1302 gr Subst. gaben 0,2146 gr CO ₂ und 0,0350 gr H ₂ O	
C ₁₂ H ₉ O ₄ Cl ₂ P (319)	Ber. C 45,25 H 2,82%
	Gef. „ 45,07 „ 3,00%
0,3963 gr Subst. gaben 0,6169 gr CO ₂ und 0,1280 gr H ₂ O	
0,2948 gr Subst. gaben 11,9 cm ³ N ₂ (715 mm, 19°, 50% KOH)	
C ₁₂ H ₁₂ O ₄ NCl ₂ P (336,1)	Ber. C 42,84 H 3,58 N 4,17%
Ammoniumsalz	Gef. „ 42,55 „ 3,62 „ 4,36%

p-Bromphenyl-phosphorsäure.

51 gr Brom, 50 gr Phenylphosphorsäure und 250 cm³ trocknes Chloroform werden am eingeschliffenen Rückflusskühler 28—30 Stunden auf dem siedenden Wasserbade erhitzt. Unter Entbindung von Bromwasserstoff bildet sich nach einigen Stunden ein krystalliner Bodensatz. Das Chloroform wird abdestilliert und der zurückbleibende Krystallkuchen in verdünntem Alkali zur Lösung gebracht. Durch Ausfällen mit verdünnter Salzsäure erhält man die obige Säure, die aus Chloroform umkrystallisiert in Blättchen vom Smp. 161° gewonnen wird.

0,2137 gr Subst. gaben 0,2282 gr CO ₂ und 0,0466 gr H ₂ O	
0,2213 gr Subst. gaben 0,1681 gr AgBr	
C ₆ H ₆ O ₄ BrP (253)	Ber. C 28,02 H 2,34 Br 32,18%
	Gef. „ 28,08 „ 2,35 „ 32,32%

Das primäre Einwirkungsprodukt von Brom auf Phenyl-phosphorsäure bei einem Überschuss der ersteren, das mit dem Fortschreiten der Bromierung aus der Chloroformlösung ausfällt, stellt wahrscheinlich ein Bromadditionsprodukt der Bromphenylphosphorsäure dar. Da es schon beim Umkrystallisieren Brom abspaltet, waren keine exakten Analysenzahlen zu erhalten, doch deuten diese auf eine Verbindung der Formel BrC₆H₄OPO(OH)₂ + Br hin. Dementsprechend gibt auch die beim Lösen dieser Verbindung in Alkali erhaltene Flüssigkeit die Reaktion auf Hypobromit. Der Smp. und Mischschmelzpunkt dieser Verbindung mit der p-Bromphenylphosphorsäure liegt ebenfalls bei 161°, da das Brom vor dem Schmelzen beim Erwärmen abgespalten wird.

Durch 24-stündiges Kochen am Rückflusskühler mit konz. Salzsäure wurde die bromierte Phenyl-phosphorsäure verseift und das entstandene Phenol durch den Benzoyl-ester als p-Bromphenol identifiziert.

Die p-Bromphenyl-phosphorsäure löst sich leicht in siedendem Äther, Chloroform und Alkohol, schwerer in Wasser. Eine gesättigte kalte, wässrige Lösung scheidet auf Zusatz von Salzsäure die Verbindung als feinkrystallines Pulver aus. Aus Alkohol werden derbe Säulen, aus Chloroform feine Blättchen erhalten.

Des weiteren kann die p-Bromphenyl-phosphorsäure durch Bromieren des Phenyl-phosphorsäure-dichlorids in Chloroform in der Siedehitze und längeres Kochen erhalten werden. Nach beendigter Reaktion wird das Lösungsmittel abdestilliert und der Rückstand durch Eintragen in überschüssiges Alkali verseift und durch Ausfällen mit Mineralsäuren die p-Bromphenyl-phosphorsäure erhalten.

Bis-p-bromphenyl-phosphorsäure.

37 gr Brom, 28 gr Di-phenyl-phosphorsäure und 160 cm³ Chloroform werden drei Tage am eingeschliffenen Rückflusskühler auf dem Wasserbade gekocht. Die Aufarbeitung zur Bis-p-bromphenyl-phosphorsäure erfolgte wie bei der Monoverbindung. Die Säure krystallisiert aus Wasser oder Chloroform in feinen, zu Blättchen verfilzten Nadeln vom Smp. 199—201°. Sie ist etwas schwerer löslich als die Monoverbindung.

0,1857 gr Subst. gaben 0,2352 gr CO₂ und 0,0330 gr H₂O

0,1743 gr Subst. gaben 0,1520 gr AgBr

C₁₂H₉O₄Br₂P (408) Ber. C 34,55 H 1,99 Br 39,09%

Gef. „ 34,45 „ 2,14 „ 39,21%

Für die Darstellung der Di-ester aus den Phenolen und Phosphoroxychlorid ist es besser, ungefähr die theoretischen Mengen zu verwenden und nicht, wie in der Literatur angegeben, bis zum zehnfachen Überschuss an Phosphoroxychlorid zu steigen. Erwähnen wollen wir hier ferner, dass der bei der Darstellung der Brenzkatechin-phosphorsäure im Fraktionierkolben verbleibende Rückstand im Gegensatz zur Brenzkatechin-phosphorsäure eine in salzsaurer Lösung stark Ferri-ion fällende Substanz enthält, doch ist uns deren Reindarstellung noch nicht geglückt.

Bern, Institut für organische Chemie.

Elektrochemische Oxydationen in der Puringruppe

von Fr. Fiechter und Walter Kern¹⁾.

(30. I. 26.)

1. Harnsäure in alkalischer Lösung.

Die Oxydation der Harnsäure und der Purinkörper überhaupt ist mit allen denkbaren chemischen Reagentien aufs gründlichste untersucht worden, aber die Harnsäure wurde bisher, soviel wir aus der Literatur entnehmen konnten, noch nicht dem Anodensauerstoff ausgesetzt. Wir haben derartige Versuche zunächst in alkalischer, dann in saurer Lösung durchgeführt, und sie auf Theobromin, Desoxytheobromin, Kaffein und Desoxykaffein ausgedehnt.

2 gr Lithiumcarbonat werden in 200 cm³ Wasser gelöst und bei 35° 4 gr Harnsäure (I) zugefügt; da zur Bildung des bekannten Lithiumurats LiC₅H₃O₃N₄ 37 gr Lithiumcarbonat auf 168 gr Harnsäure oder rund das Verhältnis 1 : 4 nötig wäre, so enthält unsere Lösung (mit dem Verhältnis 1 : 2) überschüssiges Lithiumcarbonat.

Bei 40—60° an einer Bleidioxidanode mit 0,015 Amp./cm² ohne Diaphragma oxydiert, gibt diese Lösung gleich zu Beginn eine Gelbfärbung²⁾, die bald wieder abblasst; nach dem Durchgang der für ein Sauerstoffatom berechneten (ber. 76,6 Amp.-Min. für 4 gr Harnsäure, angewandt 80 Amp.-Min.) Strommenge wird mit Essigsäure angesäuert. Dabei fällt etwas unangegriffene Harnsäure aus; das Filtrat davon, auf ein Drittel eingedampft, liefert Krystalle von Allantoin³⁾ (II), Zersetzungspunkt 230°, färbt sich mit Furfurol und wenig Salzsäure violett, wird durch Mercurinitrat gefällt.

0,1074 gr Subst. gaben 35,6 cm³ N₂ (27°, 736 mm)

C₄H₆O₃N₄ Ber. N 35,49%

Gef. „ 35,21%

Die Stoffausbeute, 2,19 gr, beträgt 68,5%, die Stromausbeute 80,9%. Als günstigste Stromdichten erwiesen sich mittlere Werte von 0,01 bis 0,05 Amp./cm². Nickel- und Platinanoden sind ebenso brauchbar wie Bleidioxidanoden; Eisenanoden geben schlechte Resultate. Allantoin erhält man auch durch chemische Oxydation von Harnsäure mit Bleidioxid, sowie durch verschiedene andere in alkalischer Lösung brauchbare Oxydationsmittel.

¹⁾ Für alle Einzelheiten verweisen wir auf die handschriftliche Originaldissertation von Walter Kern, Basel 1925, einzusehen in der Anstalt für Anorganische Chemie.

²⁾ Der nur in kleinen Mengen vorhandene gelbe Körper wird mit 50-proz. Kaliumcarbonatlösung rot. Wir haben die Natur des gefärbten Stoffes einstweilen nicht aufklären können, er liess sich von der Harnsäure nicht trennen.

³⁾ Über den Mechanismus der Bildung von Allantoin siehe H. Biltz und F. Max, B. 54, 2451 (1921). Vgl. auch L. Piaux, Bl. [4] 37, 311 (1925).

Steigert man die Strommenge auf das Dreifache der für ein O-Atom berechneten, so verschwindet die Gelbfärbung gänzlich, und an Stelle von Allantoin scheiden sich schon aus dem 45—60° warmen Elektrolyten, vollständiger beim Abkühlen, weisse, wie Glimmer glänzende Flitterchen von Carbonyl-diharnstoff (III) aus; ihr Zersetzungspunkt liegt bei 232—234°. Die beste Stoffausbeute mit 13,8% erzielten wir mit 286 (statt 230) Amp.-Min. und 0,053 Amp./cm² anodischer Stromdichte.

0,1058 gr Subst. gaben 36,9 cm³ N₂ (22°, 738 mm)

0,1582 gr Subst. gaben 55,8 cm³ N₂ (17°, 738 mm)

C₃H₆O₃N₄ Ber. N 38,39%
Gef. „ 38,15; 38,98%

Denselben Carbonyl-diharnstoff erhielten *E. H. Walters* und *Louis Wise*¹⁾ bei der Oxydation von Harnsäure mit Wasserstoffperoxyd in alkalischer Lösung, während *C. S. Venable*²⁾ mit demselben Oxydationsmittel auch noch Allantoin nachwies; der oft beobachtete Parallelismus zwischen Anode und Wasserstoffperoxyd tritt also auch hier in Erscheinung. Cyanursäure, welche *C. S. Venable* und *F. J. Moore*³⁾ unter ähnlichen Bedingungen erhielten, und deren Identität mit dem vermeintlichen „Tetracarbonimid“ von *Scholtz*⁴⁾ sie nachwiesen, fanden wir nicht, sie entsteht übrigens nach *C. S. Venable*⁵⁾ erst sekundär aus Allantoin oder aus Carbonyl-diharnstoff; ebensowenig beobachteten wir Allantoxalsäure. In einem Punkt stimmen übrigens unsere Beobachtungen mit denen von *C. S. Venable* nicht überein, in der Frage nämlich, ob sich Carbonyl-diharnstoff aus Harnsäure über Allantoin als Zwischenprodukt bildet. *Venable* verneint dies und will die beiden Körper als unabhängig voneinander auffassen. Wir haben aber aus Allantoin ohne Schwierigkeit Carbonyl-diharnstoff dargestellt.

3 gr Allantoin, 1,5 gr Lithiumcarbonat und 180 cm³ Wasser werden bei 50° an einer Bleidioxidanode mit 0,021 Amp./cm² Stromdichte und mit 150 Amp.-Min. oxydiert und lieferten 0,325 gr Carbonyl-diharnstoff, entsprechend 11,7% Stoffausbeute.

0,0640 gr Subst. gaben 23,2 cm³ N₂ (25°, 730 mm)

C₃H₆O₃N₄ Ber. N 38,39%
Gef. „ 38,60%

Bei allen elektrochemischen Oxydationsversuchen mit Harnsäure tritt, namentlich wenn sie bis zur Bildung von Carbonyl-diharnstoff getrieben werden, Harnstoff (IV) als Abbauprodukt in immer reichlicherer Menge auf.

Um ihn zu isolieren, wurde das alkalische Filtrat vom Carbonyl-diharnstoff mit Schwefelsäure neutralisiert, zur Trockene eingedampft und mit Alkohol ausgezogen. Der nach dem Verjagen des Alkohols zurückbleibende klebrige Rückstand lässt sich mit Hilfe von Salpetersäure in kryst. Harnstoff-nitrat umwandeln; auch kann man den Harnstoff mit Xanthydrol fällen. Aus 4 gr Harnsäure (2 gr Lithium-

¹⁾ Am. Soc. **39**, 2472 (1917).

⁴⁾ B. **34**, 4130 (1901).

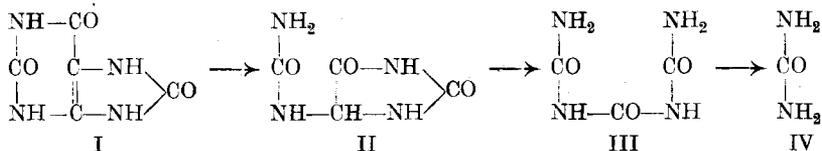
²⁾ Am. Soc. **40**, 1099 (1918).

⁵⁾ Am. Soc. **40**, 1099 (1918).

³⁾ Am. Soc. **39**, 1750 (1917).

carbonat, 200 cm³ Wasser) entstanden bei 50° an einer Nickelanode mit 240 Amp.-Min. 0,7203 gr Harnstoff oder 25,4% Stoffausbeute. Bei der oben beschriebenen Oxydation von 3 gr Allantoin entstanden (ausser den 0,325 gr Carbonyl-diharnstoff) noch 0,593 gr Harnstoff (als Dixanthyl-harnstoff aus einem aliquoten Teil gefällt), entsprechend 26% Stoffausbeute.

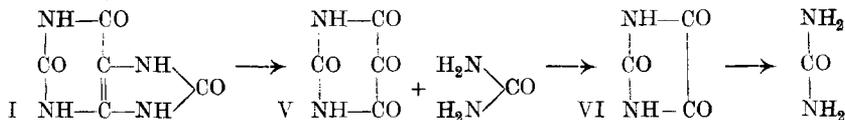
Das Ergebnis sämtlicher elektrochemischer Oxydationsversuche mit Harnsäure in Lithiumcarbonatlösung lässt sich somit zusammenfassen in das Schema.



2. Harnsäure in schwefelsaurer Lösung.

Als Elektrolyt verwandten wir 75-proz. Schwefelsäure, die nach *J. Tafel*¹⁾ ein Zehntel ihres Gewichts an Harnsäure löst. Wir haben durch sorgfältige Prüfung festgestellt, dass im Verlauf der Oxydation keines der aus Harnsäure mit konz. Schwefelsäure bei höherer Temperatur sich bildenden Produkte²⁾ entstand. Die elektrochemische Oxydation an Bleidioxidanoden gab als Hauptprodukt Harnstoff; ausserdem liessen sich Alloxan (V) und Parabansäure (VI) nachweisen.

18 gr Harnsäure werden in einer Mischung von 100 cm³ konz. Schwefelsäure und 50 cm³ Wasser verteilt, wobei sich der grösste Teil auflöst. Bleidioxidanode mit 0,006 Amp./cm², Diaphragma, 683 Amp.-Min. (4 Farad auf 1 Mol Harnsäure verlangen 688 Amp.-Min.). Man verdünnt mit Wasser, worauf bei kürzerer Oxydationsdauer unveränderte Harnsäure ausfällt, neutralisiert mit Bleicarbonat, entbleit das Filtrat mit Schwefelwasserstoff und verdampft im Vakuum zur Trockne; aus dem syrupartigen Rückstand schieden sich 1,5 gr Harnstoffkrystalle ab, der Rest gab mit konz. Salpetersäure 13,5 gr Harnstoff-nitrat vom Smp. 162°; die Gesamtausbeute beträgt 62,9%. Die Oxydation verläuft wie mit Salpetersäure, nur selbstverständlich intensiver, im Sinne des Schemas



3. Theobromin in schwefelsaurer Lösung.

*Rochleder*³⁾ hat als erster Theobromin (VII) elektrochemisch oxydiert; indes sind seine Angaben viel zu kurz, als dass man ein klares Bild der Versuchsanordnung und der Ergebnisse erhalte.

¹⁾ B. 34, 263 (1901)

²⁾ O. Schultzen, W. Föhle, B. 1, 150 (1868).

³⁾ A. 79, 124 (1851).

Wir arbeiteten zuerst mit eigentlichen Lösungen von Theobromin in 8-n. Schwefelsäure; da sich bei der Aufarbeitung infolge der hohen Konzentration der Schwefelsäure Schwierigkeiten boten, verwandten wir in der Folge 4-n. Schwefelsäure, in der das Theobromin anfänglich teilweise suspendiert bleibt, um erst im Verlauf der Elektro-oxydation völlig in Lösung zu gehen.

9 gr Theobromin werden durch eine rotierende Tonzelle mit eingeschlossener Bleikathode in 100 cm³ 4-n. Schwefelsäure suspendiert und an einer Bleianode (mit vorher frisch hergestelltem Bleidioxidüberzug) mit 0,012 Amp./cm² bei 25° mit 354,4 Amp.-Min. (ber. 321,8 Amp.-Min. für 4 Farad auf 1 Mol Theobromin) oxydiert. Der saure Elektrolyt, mit 100—150 cm³ selbstbereiteter kaltgesättigter Kaliumbisulfatlösung versetzt, liefert nach 24 Stunden 8 gr des Methyl-alloxan-Kalium-bisulfits¹⁾, grosse glänzende, monosymmetrische Krystalle, die aus heissem Wasser umkrystallisiert wurden. Die Ausbeute beträgt 60,46%.

0,3746 gr Subst. gaben 34,4 cm³ N₂ (25°, 735 mm)

0,2446 gr Subst. gaben 22,4 cm³ N₂ (26,5°, 734 mm)

1,1255 gr Subst. gaben 0,3305 gr K₂SO₄

C₇H₅O₇N₃SK + H₂O Ber. N 9,52 K 13,28%

Gef. „ 9,84; 9,70 „ 13,18%

Die Ausbeute verschlechtert sich bei Verwendung grösserer oder geringerer Strommengen, sowie bei Stromdichten oberhalb 0,024 oder unterhalb 0,006 Amp./cm². Das Optimum der Temperatur liegt bei 20—30°.

Das Methyl-alloxan (VIII) wurde durch Überführung in Dimethyl-alloxantin (IX) (mit Schwefelwasserstoff²⁾) charakterisiert.

Das Methyl-alloxan, das rein chemisch meist durch Oxydation von Theobromin mit Salzsäure und Kaliumchlorat dargestellt wird, ist nicht das einzige Produkt der elektrochemischen Oxydation, sondern wir konnten bei kürzerer Versuchsdauer noch Oxy-3,7-dimethyl-harnsäure³⁾ (3,7-Dimethyl-harnsäure-glykol) (X), bei längerer Versuchsdauer Methyl-parabansäure⁴⁾ (XI), und unter geeigneten Umständen Harnstoff, Ammoniak, Methylamin und Ameisensäure nachweisen.

Dagegen fanden wir im Gegensatz zu andern Oxydationsmethoden weder Apo-theobromin⁵⁾ noch Methyl-harnstoff⁶⁾ (XII), noch die biochemisch entstehenden Isomeren 3-Methyl-xanthin (XIII) resp. 7-Methyl-xanthin⁷⁾ (XIV); das Nichtauftreten dieser Stoffe ist eine Folge der intensiven elektrochemischen Oxydationswirkung. Folgende Formelreihe stellt die verschiedenen Oxydationsmöglichkeiten zusammen:

¹⁾ *Maly* und *Andreasch*, M. **3**, 108 (1882).

²⁾ *Emil Fischer*, A. **215**, 304 (1882).

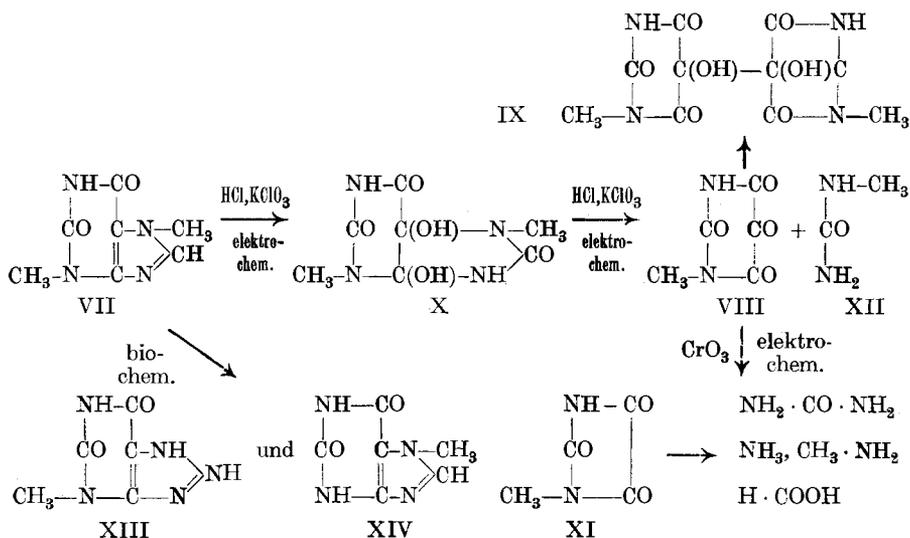
³⁾ Vgl. *H. Clemm*, B. **31**, 1451 (1898); *H. Biltz* und *E. Topp*, B. **44**, 1524 (1911).

⁴⁾ Von *Maly* und *Andreasch* mit Chromsäure erhalten, B. **14**, 723 (1881).

⁵⁾ Das von *Maly* und *Andreasch* angegebene Produkt vom Smp. 185° war unrein; erst *Biltz* und *Topp*, B. **44**, 1530 (1911), haben das wahre Apo-theobromin vom Smp. 215—216° dargestellt.

⁶⁾ den *E. Fischer*, A. **215**, 304 (1882) bei der Oxydation mit Salzsäure und Kaliumchlorat gewann.

⁷⁾ *G. Bondzynski*, B. **28**, 1114 (1895); *M. Krüger* und *P. Schmidt*, B. **32**, 2681 (1899).



Oxy-3,7-dimethyl-harnsäure. Lässt man den sauren Elektrolyten nach dem Durchsenden von 301,7 Amp.-Min. auf 9 gr Theobromin (etwas weniger als 4 Farad auf 1 Mol Theobromin) ohne Kaliumbisulfid 24 Stunden lang stehen, so findet man bei gut gelungenen Versuchen 0,5—0,6 gr Kryställchen von Oxy-3,7-dimethyl-harnsäure, die nach dem Umkrystallisieren aus Wasser bei raschem Erhitzen den Zersetzungspunkt 200—205° aufweisen¹⁾. Neben der Oxy-3,7-dimethyl-harnsäure entstehen 60% Methyl-alloxan, s. o.

0,2400 gr Subst. gaben 53,8 cm³ N₂ (20°, 736 mm)

C₇H₁₀O₅N₄ Ber. N 24,35%

Gef. „ 24,68%

Methyl-parabansäure. Wenn man zu lange elektrolysiert, so sinkt die Ausbeute an Methyl-alloxan, weil sich durch Weiteroxydation Methyl-parabansäure bildet. Mit Stromüberschüssen von 16—17 Farad auf 1 Mol Theobromin erhält man eine Lösung, die an Äther langsam Methyl-parabansäure abgibt. Der nach dem Abdampfen des Äthers erhaltene krystallinische Rückstand wird aus Wasser umkrystallisiert, Smp. 150°. Gibt mit Calciumchlorid und Ammoniak erwärmt Calciumoxalat. Ausbeute an Methyl-parabansäure: aus 9 gr Theobromin mit 767 Amp.-Min. 1,7 gr (26,6% Stoffausbeute), mit 1320 Amp.-Min. 1,3 gr (20,13% Stoffausbeute).

0,1140 gr Subst. gaben 22,3 cm³ N₂ (16°, 735 mm)

C₄H₄O₃N₂ Ber. N 21,88%

Gef. „ 21,94%

4. Desoxy-theobromin in schwefelsaurer Lösung.

Desoxy-theobromin, aus Theobromin dargestellt durch elektrochemische Reduktion nach *J. Tafel*²⁾ oder durch rein chemische Reduktion³⁾, liefert an der Anode in schwefelsaurer Lösung ebenfalls Methyl-parabansäure, wie die fortgesetzte Oxydation des Theobromins.

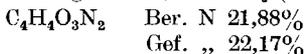
¹⁾ Vgl. *H. Clemm*, B. **31**, 1451 (1898); bei langsamem Erhitzen liegt der Zersetzungspunkt niedriger, etwa bei 189°.

²⁾ B. **32**, 3195 (1899).

³⁾ *Fr. Fichter* und *W. Kern*, Helv. **9**, 380 (1926).

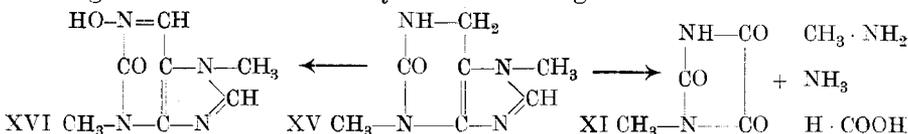
5,05 gr Desoxy-theobromin (XV) (= 0,025 Mol $C_7H_{10}ON_4 \cdot 2 H_2O$), gelöst in 50—60 cm^3 n.Schwefelsäure, gaben an einer voroxydierten Bleianode mit 0,007 Amp./ cm^2 Stromdichte bei 20—25° nach dem Durchsenden von 394,9 Amp.-Min. (ber. für 8 Farad auf 1 Mol 321,8 Amp.-Min.) 1,65 gr Methyl-parabansäure (XI), die der Lösung mit Äther entzogen wurden; lange prismatische Kryställchen aus Wasser, Smp. 149°, spaltet beim Erwärmen mit ammoniakalischer Calciumchloridlösung Calciumoxalat ab. Die Kathode befindet sich während der Elektrolyse in einer Tonzelle, mit der sie rotiert und die Rührung besorgt. Stoffausbeute an Methyl-parabansäure 51,6%

0,1214 gr Subst. gaben 23,7 cm^3 N_2 (18°, 751 mm)



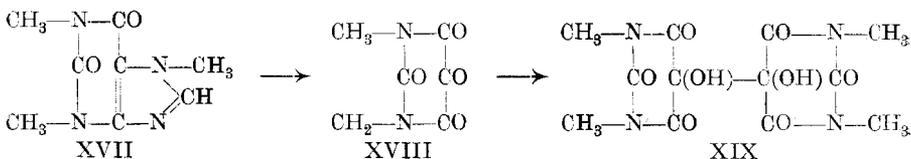
Ausser Methyl-parabansäure lassen sich noch Methylamin, Ammoniak und Ameisensäure nachweisen, dagegen wurde Methyl-alloxan nie gefunden.

Es ist bemerkenswert, dass Desoxy-theobromin so viel glatter und reichlicher Methyl-parabansäure liefert, als Theobromin selbst. Chemische Oxydationsversuche mit Brom und mit Bleidioxyd hatten 3,7-Dimethyl-2-oxypurin¹⁾ (XVI) ergeben, also einen Körper, dessen Bildung eine viel mildere Oxydationswirkung voraussetzt.

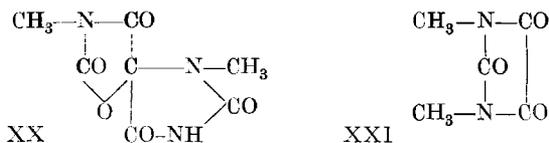


5. Kaffein in schwefelsaurer Lösung.

Vor 28 Jahren veröffentlichte *Pommerehne*²⁾ eine Untersuchung über die elektrochemische Oxydation von Kaffein (XVII), die ihn zur sogenannten Amalinsäure = 1,3,1',3'-Tetramethyl-alloxantin (XIX) führte. Seiner Auffassung nach handelte es sich um eine einfache Oxydation; in Wirklichkeit aber beteiligten sich beide Elektroden am Vorgang, indem zunächst an der Anode Dimethyl-alloxan (XVIII) entsteht, aus welchem durch kathodische Reduktion das 1,3,1',3'-Dimethyl-alloxantin hervorgeht:



Ausserdem finden sich noch Apokaffein (XX), Dimethyl-parabansäure (XXI), Methylamin, Ammoniak und Ameisensäure.



¹⁾ *J. Tafel*, B. **32**, 3201 (1899).

²⁾ *Arch. Pharm.* **235**, 365 (1897).

Die Schwerlöslichkeit der Amalinsäure ist von ausschlaggebender Bedeutung, indem der Körper direkt ausfällt und der weiteren Wirkung des Stromes entzogen wird.

2,9740 gr Kaffein, aufgelöst in 149 cm³ 2-n. Schwefelsäure, werden an gut voroxydierter Bleianode mit 0,00271 Amp./cm² Stromdichte mit 181,7 Amp.-Min. (rund das Vierfache der für 2 Farad auf 1 Mol. berechneten Strommenge) behandelt; als Kathode und Rührer dient ein rotierender Bleistab. Ausgeschieden wurden 1,6340 gr Amalinsäure entspr. 68,13% Stoffausbeute. Die Amalinsäure wird durch Umkrystallisieren aus heissem Wasser in kleinen glänzenden Kryställchen erhalten; sie gibt mit Ferrosulfat und Ammoniak eine tief indigoblaue Lösung, mit Kalium-, Natrium- oder Bariumhydroxyd (wenn man Überschüsse vermeidet) dunkelveilchenblaue Lösungen, und reduziert Silbernitrat unter Spiegelbildung.

0,2298 gr Subst. gaben 0,3552 gr CO₂ und 0,0862 gr H₂O
 0,2577 gr Subst. gaben 38,80 cm³ N₂ (23°, 742 mm)
 C₁₂H₁₄O₈N₄ Ber. C 42,10 H 4,12 N 16,38%
 Gef. „ 42,17 „ 4,20 „ 16,47%

Wir haben systematische Messungen zur Ermittlung der besten Bedingungen dieser Reaktion angestellt.

a) *Einfluss der Strommenge:* 2,93 gr Kaffein (bei den einzelnen Versuchen schwankt die abgewogene Kaffeinmenge um diesen Wert), 150 cm³ 2-n. Schwefelsäure, anodische Stromdichte 0,00542 Amp./cm², kathodische Stromdichte 0,0214 Amp./cm², Temp. 18°. Für die Bildung von Dimethyl-alloxan aus Kaffein C₈H₁₀O₂ · H₂O ber. Strommenge 44,4 Amp.-Min. (2 Farad/Mol).

Amp.-Min. . . .	36	69	102	127	150	191,4	342,7
Amalinsäure . .	0,2296	0,8064	1,0456	1,1350	1,2788	1,3670	1,4180 gr
Stoffausbeute . .	9,42	33,83	44,12	51,67	54,62	57,81	57,54 %

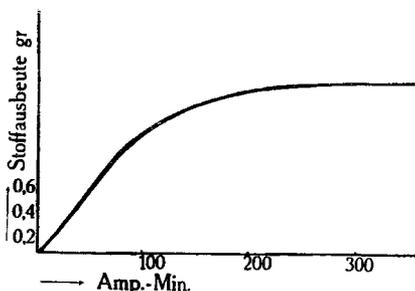


Fig. 1

Auch bei grossem Stromüberschuss bleibt die Ausbeute gut, weil die ausfallende Amalinsäure der zerstörenden Wirkung der Anode entgeht.

b) *Einfluss der anodischen Stromdichte:* 2,93 gr Kaffein, 150 cm³ 2-n. Schwefelsäure, kathodische Stromdichte 0,01—0,045 Amp./cm², Strommenge im Mittel 200 Amp.-Min. Temp. 18°.

Anodische Stromdichte	0,00108	0,00181	0,00271	0,00542	0,0108 Amp./cm ²
Amalinsäure	1,4864	1,6236	1,6340	1,3670	1,1300 gr
Stoffausbeute	63,26	67,82	68,13	57,81	47,12 %

Anodische Stromdichte	0,0162	0,0214	0,0391	0,0977	0,4240 Amp./cm ²
Amalinsäure	0,9260	0,8150	0,5320	0,4000	0,0384 gr
Stoffausbeute	41,63	33,82	22,72	17,02	1,62 %

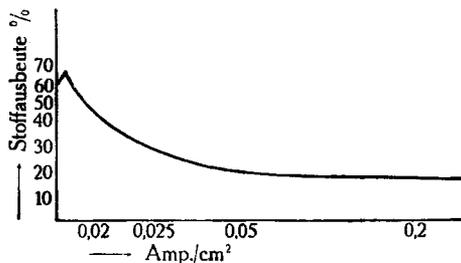


Fig. 2

Die anodische Stromdichte erreicht den optimalen Wert mit 0,003 Amp./cm²; von dort ab veranlasst die Steigerung ein Sinken der Ausbeute, weil infolge steigender Erwärmung die Amalinsäure gelöst bleibt und weiter oxydiert wird.

c) *Einfluss der Schwefelsäurekonzentration.* 2,93 gr Kaffein, 150 cm³ Schwefelsäure, anodische Stromdichte 0,00271 Amp./cm², kathodische Stromdichte 0,0107 Amp./cm², Strommenge im Mittel 200 Amp.-Min.

Konz. der H ₂ SO ₄	0,5-	1-	2-	4-	8-	12-	16-	22-n
Amalinsäure	0,6200	1,5346	1,6340	1,5770	1,5690	0,8596	0,5374	0,0200 gr
Stoffausbeute	25,78	66,17	68,13	66,26	65,69	36,37	22,39	0,84 %

Innerhalb der Grenzen 2-n. bis 8-n. hat die Säurekonzentration geringen Einfluss.

d) *Einfluss der Temperatur des Elektrolyten.* 2,93 gr Kaffein, 150 cm³ 2-n. Schwefelsäure, anodische Stromdichte 0,00271, kathodische Stromdichte 0,0107 Amp./cm², Strommenge im Mittel 200 Amp.-Min.

Temperatur	4°	18°	40°	60°	80°
Amalinsäure	1,584	1,634	1,2055	0,7166	— gr
Stoffausbeute	66,53	68,13	49,07	30,74	— %

Eine Erhöhung der Temperatur über 18° bedingt wegen zunehmender Löslichkeit der Amalinsäure eine Abnahme der Ausbeute.

e) *Einfluss des Materials der Kathode.* 4,2545 gr Kaffein (ca. 0,02 Mol), 200 cm³ 2-n. Schwefelsäure, anodische Stromdichte 0,00271 Amp./cm², Strommenge im Mittel 250 Amp.-Min., Temp. 18°.

Kathode	Pb	Cu	Ag	Pt
Kathodische Stromdichte	0,0108	0,0108	0,0166	0,0250 Amp./cm ²
Amalinsäure	2,950	2,124	0,1885	0,1716 gr
Stoffausbeute	68,34	61,92	5,50	5,0 %

Edelmetallkathoden mit ihrem geringen Reduktionseffekt sind ungeeignet.

f) *Einfluss der kathodischen Stromdichte an Bleikathoden.* 4,2523 gr Kaffein, 200 cm³ 2-n. Schwefelsäure, anodische Stromdichte 0,00271 Amp./cm², Strommenge i. M. 260 Amp.-Min., Temp. 1820°.

Kathodische Stromdichte .	0,0059	0,0108	0,0208	0,040	0,0833 Amp./cm ²
Amalinsäure	2,034	2,350	2,200	1,492	0,732 gr
Stoffausbeute	59,3	68,3	64,2	43,5	21,4 %

Die Vergrößerung der Kathodenstromdichte ist von schlechtem Einfluss; ihre Wirkung spielt bei der Versuchsserie b) hinein, wo die kathodische Stromdichte in demselben Mass stieg wie die anodische.

g) *Einfluss der Konzentration an Kaffein.* 200 cm³ 2-n. Schwefelsäure, anodische Stromdichte 0,00271 Amp./cm², kathodische Stromdichte 0,0107 Amp./cm², Strommenge der Kaffeemenge proportional, i. M. 250 Amp.-Min. auf 4,24 gr Kaffein, Temp. 18°.

Kaffein	4,2523	8,6432	11,591	21,231 gr
Amalinsäure	2,350	5,052	7,012	13,551 gr
Stoffausbeute	68,34	72,48	75,02	79,14 %

Die neueste Ausbeutebestimmung bei der *chemischen* Darstellung von Amalinsäure stammt von *H. Biltz*¹⁾; er oxydiert Kaffein nach *Emil Fischer*²⁾ mit Salzsäure und Kaliumchlorat, filtriert von etwas Apokaffein und Iso-apokaffein ab und reduziert das im Filtrat befindliche Dimethyl-alloxan vorsichtig mit Stannochlorid; die Ausbeute an 1, 3, 1', 3'-Tetramethyl-alloxantin = Amalinsäure erreichte 84%, gegen 60—70% bei den früheren Vorschriften. Die elektrochemische Darstellungsmethode kann sich laut dem letzten Versuch obiger Tabelle mit gesättigter Kaffeinlösung bezüglich der Ausbeute mit der von *H. Biltz* messen; in Beziehung auf Bequemlichkeit und Einfachheit verdient sie den Vorzug, weil die Amalinsäure in einer einzigen Operation erhalten wird.

h) Bei *elektrochemischer Oxydation mit Diaphragma* scheidet sich keine Amalinsäure ab; die klare Lösung wird mit Äther extrahiert und ergibt einen Syrup, aus welchem beim Stehen Dimethyl-alloxan³⁾ (XVIII) auskrystallisiert. Es gibt mit Cuprihydroxyd Blaufärbung und wird durch Schwefelwasserstoff zu Amalinsäure reduziert.

0,1232 gr Subst. gaben 15,2 cm³ N₂ (15,2°, 731 mm)

C₆H₁₀O₆N₂ (C₆H₆O₄N₂ + 2 H₂O) Ber. N 13,60%

Gef. „ 13,88%

i) *Apokaffein* (XX) wird in untergeordneten Mengen neben Amalinsäure gebildet und der Lösung mit Äther entzogen. Aus Äther und Benzol umkrystallisiert, Smp. 143°; aus Wasser umkrystallisiert, Smp. 150°.

0,0980 gr Subst. gaben 18,2 cm³ N₂ (25°, 743 mm)

0,1258 gr Subst. gaben 21,9 cm³ N₂ (15°, 746 mm)

C₇H₇O₅N₂ Ber. N 19,73%

Gef. „ 19,91; 20,13%

Bei normalen Oxydationsversuchen, wie z. B. dem letzten der Versuchsserie g), entstanden aus 21,231 gr Kaffein neben 13,55 gr Amalinsäure nur 0,98 gr Apokaffein (4,6% Stoffausbeute).

Verwendet man als Anode ein Platindrahtnetz, als Kathode einen dünnen Bleistab (mit hoher Stromdichte und geringer Reduktionswirkung), so kann man (ohne Diaphragma) Dimethyl-alloxan, Amalinsäure und Apokaffein nebeneinander erhalten;

1) B. **45**, 3674 (1912).

2) A. **215**, 257 (1882).

3) *R. Maly* und *R. Andreasch*, M. **3**, 92 (1882).

die Amalinsäure wird abfiltriert, die beiden andern Körper mit Äther herausgeholt und nachher auf Grund der grösseren Löslichkeit des Dimethyl-alloxans in Wasser getrennt.

10 gr Kaffein, 100 cm³ 3-n. Schwefelsäure, anodische Stromdichte 0,019 Amp./cm². Kathodische Stromdichte 0,09 Amp./cm²; Temperatur 20°. Die Stoffausbeuten stehen in Klammern hinter dem Gewicht des Produkts.

Strommenge	473,2	527,5	590,8 Amp.-Min.
Dimethyl-alloxan ¹⁾	0,6 (6,2%)	0,7 (7,2%)	0,6 (6,2%)
Amalinsäure	1 gr (12,4%)	1 gr (12,4%)	0 (Tonzelle)
Apokaffein	0,495 (4,9%)	0,65 (6,5%)	0,75 (7,5%)

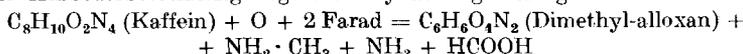
k) *Dimethyl-parabansäure* (XXI) entsteht bei sehr langer Elektrolysendauer und unter gleichzeitigem starken Abbau; sie wurde nicht isoliert, sondern durch Abscheidung von Calciumoxalat beim Erwärmen mit ammoniakalischer Calciunchloridlösung erkannt.

l) *Ameisensäure* wird aus dem sauren Elektrolyten nach dem Abfiltrieren der Amalinsäure durch Destillation ausgetrieben und das Destillat mit Natronlauge titriert.

4,2644 gr Kaffein, 200 cm³ 2-n. Schwefelsäure, anodische Stromdichte 0,00271 Amp./cm², kathodische Stromdichte 0,01 Amp./cm², Temp. 18°.

Strommenge	255,6	271,4 Amp.-Min.
cm ³ 0,1-n. NaOH	90,8	95,4
Stoffausbeute	45%	47 %

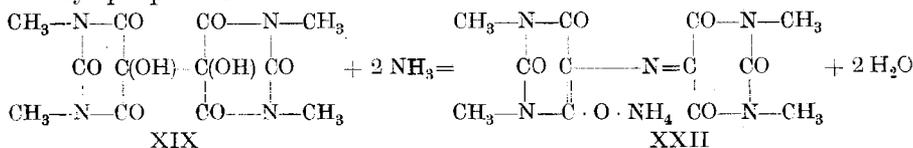
Der Ausbeuteberechnung liegt die Oxydationsgleichung



zugrunde, nach welcher 4,24 gr Kaffein (0,02 Mol), 0,02 Mol Ameisensäure entsprechend 200 cm³ 0,1-n. Natronlauge liefern sollten. Die angewandten Strommengen belaufen sich ca. auf das Vierfache der berechneten, und durch den Überschuss ist die Ameisensäure teilweise bis zu Kohlendioxyd oxydiert worden.

6. Kaffein in essigsaurer Lösung.

Bei Abwesenheit von Mineralsäuren nimmt die elektrochemische Oxydation des Kaffeins einen ganz andern Verlauf, der Elektrolyt färbt sich immer deutlicher rot, und es entsteht tetramethyl-purpursaures Ammonium (XXII), dem *Rochleder*²⁾ seinerzeit den ungeschickt gewählten Eigennamen „Murexoin“ beigelegt hat. Seine Bildung erklärt sich dadurch, dass das nach der Oxydationsgleichung im Abschnitt l) des vorigen Kapitels entstehende Ammoniak, unbehindert durch die vorhandene Essigsäure, das 1,3,1',3'-Tetramethyl-alloxantin (XIX) in das dem Murexid entsprechende tetramethyl-purpursaure Ammonium umwandelt:



¹⁾ Die wahre Ausbeute ist höher, da nur ein Teil des Dimethyl-alloxans aus der syrupösen Masse auskristallisiert. ²⁾ A. 71, 1 (1849); 73, 56 (1850).

Die Formel XXII soll in keiner Weise zur Frage der richtigen Wahl unter den möglichen Tautomeren¹⁾ Stellung nehmen. Sobald wir die Ursache der Rotfärbung erkannt hatten, lag es nahe, durch absichtlichen Zusatz von Ammoniumacetat die Ammoniakmenge zu vergrössern und die Bedingungen zur Bildung des tetramethyl-purpursäuren Ammoniums zu verbessern.

8 gr Kaffein, 120 cm³ 50-proz. Essigsäure, Platindrahtnetzanode mit 0,009 bis 0,011 Amp./cm² Stromdichte, Bleistabkathode mit 0,03—0,04 Amp./cm², Temp. 45—50°, für 2 Farad/Mol berechnete Strommenge 121 Amp.-Min.

Strommenge	293,6	288,6	339 Amp.-Min.
CH ₃ COO · NH ₄	1	2	3,2 gr
Tetramethyl-purpursäures Ammonium	1,95	1,70	0,70 gr
Stoffausbeute	30,5	26,5	10,9%

Ein grösserer Ammoniumacetatzusatz ist nicht zu empfehlen, weil er vermutlich den Strom zur *Kolbe'schen* Synthese verbraucht. Die im Verlauf der Elektrolyse immer intensiver, schliesslich violettrot gefärbte Lösung wird durch Eindampfen im Vakuum von Essigsäure und Wasser befreit, und der oft harzartige rote Rückstand mit Wasser aufgenommen; dabei krystallisiert das tetramethyl-purpursäure Ammonium aus und ist nach einmaligem Umkrystallisieren rein. Die zinnoberröten vierseitigen dichroitischen Prismen entsprechen völlig der Beschreibung von *Brunn*²⁾. Erwärmt man es mit Salzsäure auf dem Wasserbad, so liefert es Amalinsäure zurück, wodurch die volle Analogie mit dem Verhalten des Murexids³⁾ hergestellt und das Fragezeichen beim „Murexoin“ im *Beilstein'schen* Handbuch⁴⁾ erledigt ist.

0,0944 gr Subst. gaben 21,3 cm³ N₂ (23,5°, 737 mm)
 C₁₂H₁₆O₆N₆ Ber. N 24,70%
 Gef. „ 24,46%.

Um die Brauchbarkeit unserer Hypothese über die Wirkung des Ammoniaks in der essigsäuren Lösung zu prüfen, suspendierten wir 3 gr Amalinsäure in 200 cm³ 50-proz. Essigsäure, gaben 3 gr Ammoniumacetat zu und erwärmten auf 56°. Alsbald trat Auflösung der Amalinsäure und Rotfärbung ein. Nach einstündigem Digerieren wurde im Vakuum eingedampft und der rote Rückstand aus Wasser krystallisiert. Ausbeute: 1 gr tetramethyl-purpursäures Ammonium.

Weitere Tetramethylpurpurate.

a) *Tetramethyl-purpursäures Natrium*. Verwendet man bei der Elektrolyse an Stelle von Ammoniumacetat Natriumacetat, so erhält man das Natriumsalz der Tetramethyl-purpursäure, indem die elektrochemische Oxydation dann nur noch die zur Verknüpfung der Alloxankerne nötige Ammoniakmolekel liefert. 8 gr Kaffein, 140 cm³ 50-proz. Essigsäure, 1 gr Natriumacetat CH₃ · COONa + 3 H₂O, 307,3 Amp.-Min.

¹⁾ Vgl. *Piloty*, A. **333**, 53 (1904).

³⁾ *Piloty*, A. **333**, 55 (1904).

²⁾ B. **21**, 514 (1888).

⁴⁾ 3. Aufl., Bd. I. 1403, Splt. I. 787.

Temp. 50°. Produkt 1,579 gr tetramethyl-purpursäures Natrium oder 24,3% Stoffausbeute. Mikrokrystallinische violette Nadelchen, glitzert grünlich im auffallenden Licht, gibt eine tief violettrote wässrige Lösung, dunkler als die des Ammoniumsalzes. Es lässt sich aus siedendem Wasser umkrystallisieren, doch tritt dabei oft Zersetzung ein. Säuren und Laugen entfärben sofort.

0,2111 gr Subst. gaben 0,0437 gr Na_2SO_4
 0,2167 gr Subst. gaben 40,7 cm^3 N_2 (24°, 740 mm)
 $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{O}_6\text{N}_5\text{Na}$ Ber. Na 6,66 N 20,29%
 Gef. „ 6,70 „ 20,38%

Das Salz lässt sich rein chemisch gewinnen durch Erwärmen einer Suspension von 1 gr Amalinsäure in 50-proz. Essigsäure unter Zusatz von 0,4 gr Ammoniumacetat und 3 gr Natriumacetat.

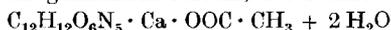
b) *Tetramethyl-purpursäures Kalium*. 4 gr Amalinsäure, 150 cm^3 50-proz. Essigsäure, 0,8 gr Ammoniumacetat und 2,5 gr Kaliumhydroxyd gaben 2,5 gr tetramethyl-purpursäures Kalium, in Form hellroter, dem Ammoniumsalz ähnlicher, in Wasser ziemlich schwer löslicher feiner Kryställchen (59,2% Ausbeute).

0,3800 gr Subst. gaben 0,0930 gr K_2SO_4
 $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{O}_6\text{N}_5\text{K}$ Ber. K 10,82%
 Gef. „ 10,98%

c) *Tetramethyl-purpursäures Barium* zeigt in festem Zustand grünlichen Goldglanz, ist aber in wässriger Lösung ebenfalls violettrot; es ist in Wasser ziemlich schwer löslich.

0,4797 gr Subst. gaben 0,1428 gr BaSO_4
 $(\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{O}_6\text{N}_5)_2\text{Ba}$ Ber. Ba 17,57%
 Gef. „ 17,52%

d) *Tetramethyl-purpursäures Calcium*. Beim Versuch der Darstellung auf dem beschriebenen Wege bekamen wir ein Doppelsalz von Calcium-tetramethyl-purpurat und Calciumacetat in roten glänzenden Nadeln, der Formel



entsprechend.

e) *Tetramethyl-purpursäures Blei*. Auch hier entstanden Doppelsalze mit Acetat, wenn man von essigsäurehaltigen Lösungen ausging. Dagegen lieferte tetramethyl-purpursäures Ammonium mit Bleinitratlösung eine Fällung von rotvioletter, schwer löslichem Blei-tetramethyl-purpurat.

0,2403 gr Subst. gaben 0,0863 gr PbSO_4
 $(\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{O}_6\text{N}_5)_2\text{Pb}$ Ber. Pb 24,33%
 Gef. „ 24,53%

f) *Vergleichsversuche über die Säurebeständigkeit des Ammonium-tetramethyl-purpurats*. 20 cm^3 0,01-n. Ammonium-tetramethyl-purpuratlösung, versetzt mit 20 cm^3 der 2-n. Lösungen verschiedener Säuren, entfärbte sich je nach der Stärke der Säure in folgenden Zeiträumen:

HCl	Weinsäure	Citronensäure	HCOOH	CH_3COOH	Isobuttersäure	Borsäure
5 Min.	35 Min.	60 Min.	90 Min.	5 Stdn.	24 Stdn.	keine Wirk.

Zusatz von untergeordneten Mengen Ammoniak, die bei weitem nicht zur Neutralisation der Säure hinreichen, stabilisieren das Tetramethylpurpurat weitgehend.

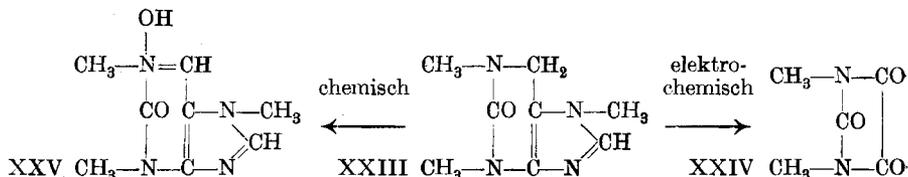
20 cm^3 0,01-n. Ammonium-tetramethyl-purpurat, 20 cm^3 2-n. Essigsäure, Zimmer-temperatur

Zusatz	0	1	2	3	4	5	cm^3 2-n. NH_3
Entfärbung nach .	6	33	47	72	96	120	Stunden

Diese Versuche machen den günstigen Einfluss des Ammoniumacetatzusatzes bei der Elektrolyse verständlich; das Ammoniak resp. das Ammoniumion hat eine spezifische Wirkung, indem es den Zerfall der Tetramethyl-purpursäuremolekel an der Stickstoffbrücke hintanhält.

7. *Desoxy-kaffein in schwefelsaurer Lösung.*

5,94 gr Desoxy-kaffein (XXIII) (aus Kaffein durch elektrochemische oder durch rein chemische¹⁾ Reduktion dargestellt), gelöst in 100 cm³ n.Schwefelsäure, wurde an einer Bleidioxidanode mit 480 Amp.-Min. (entspr. 10 Farad pro Molekel) oxydiert, unter Verwendung eines Diaphragmas, und lieferte, nach Entfernung der Sulfationen durch Neutralisation mit Bariumhydroxyd, beim Eindampfen des Filtrats im Vakuum einen Sirup, aus dem im Exsiccator 0,5 gr Dimethyl-parabansäure²⁾ (XXIV) in charakteristischen glänzenden Blättchen vom Smp. 145,5⁰ auskrystallisierten; mit Calciumchlorid und Ammoniak erwärmt zeigt sich prompte Ausscheidung von Calciumoxalat. Die Stoffausbeute beträgt 11,6%. Im Vergleich zu der von *Th. B. Baillie* und *J. Tafel*³⁾ durchgeführten chemischen Oxydation mit Bleidioxyd in Eisessig, welche zum 3,7-Dimethyl-2-oxypurin-1-methylhydroxyd (XXV) führt, vergegenwärtigt die elektrochemische Oxydation einen viel rücksichtsloseren Eingriff.



8. *Zusammenfassung.*

Die anodische Oxydation der Harnsäure in alkalischer Lösung und in saurer Lösung, und die anodische Oxydation des Theobromins in saurer Lösung verlaufen analog den Versuchen mit wirksamen chemischen Oxydationsmitteln. Dagegen liefert Kaffein in mineral-saurer Lösung durch die kombinierte Wirkung von Anode und Kathode Tetramethyl-alloxantin in guter Ausbeute, während in essigsaurer Lösung dazu noch der Einfluss des durch die Oxydation entstehenden Ammoniaks kommt, und so als Produkt Salze der Tetramethyl-purpur-säure entstehen. Desoxy-theobromin und Desoxy-kaffein werden an der Anode in schwefelsaurer Lösung bis zu den entsprechenden methy-lierten Parabansäuren abgebaut und somit viel tiefer greifend oxydiert, als durch die bisher verwendeten chemischen Oxydationsmittel.

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, Oktober 1925.

¹⁾ *Fr. Fichter* und *W. Kern*, *Helv.* **9**, 380 (1926).

²⁾ *Maly* und *Hinteregger*, *M.* **2**, 88 (1881).

³⁾ *B.* **32**, 3215 (1899).

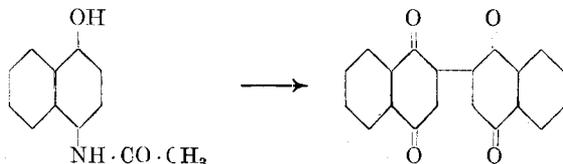
Sur l'oxydation du 4-acétamino-1-naphtol

par Fritz Ullmann.

(30. III. 26.)

Lorsqu'on traite une solution acétique de 4-acétamino-1-naphtol par un agent oxydant, on la voit se colorer d'abord en brun, puis en bleu, et enfin déposer une substance jaune, peu fusible et cristallisée en aiguilles. Cette substance ne contient pas d'azote; elle possède les caractères d'une quinone et fournit une oxime qui se dissout en bleu dans la soude caustique. Son étude m'a montré qu'elle est identique à la *bi- α -naphtoquinone* obtenue par *Witt et Dedichen*¹⁾ en oxydant par l'acide nitrique le 1,1'-dioxy-4,4'-diamino-binaphtyle-2,2'.

On voit donc que, tandis que le chlorhydrate de l'aminonaphtol-1,4, soumis à l'action d'oxydants tels que l'acide chromique et le chlorure ferrique, donne exclusivement de l' α -naphtoquinone, son dérivé acétylé est transformé dans les mêmes conditions, avec un rendement de 76%, en *bi- α -naphtoquinone* (l' α -naphtoquinone ne prend naissance qu'en quantités minimes):



On sait, du reste, que le 2,4-dibromo-1-naphtol se laisse aussi convertir par l'acide nitrique en *bi- α -naphtoquinone*²⁾; toutefois le rendement n'excède jamais, dans ce cas, le 4% du composé primitif³⁾.

PARTIE EXPÉRIMENTALE.

L'oxydation du 1-acétamino-4-naphtol (préparé selon les indications de *Witt et Dedichen*⁴⁾), effectuée dans l'acide acétique glacial par le bichromate de soude, fournit immédiatement la *binaphtoquinone* à l'état chimiquement pur et très bien cristallisé. Si par contre on emploie comme dissolvant de l'acide acétique à 50%, et que l'on opère en solution plus concentrée, le rendement est un peu supérieur, mais le produit n'est pas tout-à-fait aussi pur. Le chlorure ferrique et l'acide nitrique donnent des rendements analogues.

¹⁾ B. 30, 2663 (1897.)

²⁾ *Meldola et Hughes*, Soc. 57, 393, 631, 808 (1890) et B. 32, 868 (1899).

³⁾ *Liebermann et Schlossberg*, B. 32, 546 (1899).

⁴⁾ B. 29, 2948 (1896).

2 gr. (1/100 mol. gr.) d'acétamino-naphtol sont dissous dans 20 cm³ d'acide acétique glacial; dans la solution bouillante on introduit par petites portions 3 gr. de bichromate de soude. Le liquide devient d'abord brun, puis violet, et se prend enfin brusquement en une masse cristalline jaune. On essore après refroidissement, on lave d'abord avec un peu d'acide acétique glacial, puis avec de l'alcool, afin d'éloigner de faibles quantités d' α -naphtoquinone. Le rendement en binaphtoquinone est de 0,95 gr., soit 60% de la quantité théorique. Le produit est absolument pur et présente un point de décomposition d'environ 260—265°.

Aux indications données par *Witt* et *Dedichen* sur les propriétés de ce corps, j'ajouterai seulement qu'il cristallise dans l'o-dichlorobenzène en longues aiguilles jaunes.

0,1399 gr. subst. ont donné 0,3924 gr. CO₂ et 0,0441 gr. H₂O

Calculé pour C ₂₀ H ₁₀ O ₄	C 76,43	H 3,18%
Trouvé	„ 76,50	„ 3,52%

Si l'on n'emploie que 12 cm³ d'acide acétique à 50% pour dissoudre l'acétamino-naphtol, et que l'on opère pour le reste comme il a été dit plus haut, on obtient une binaphtoquinone qui est colorée en brun. Mais cette couleur passe rapidement au jaune si l'on fait bouillir le produit de la réaction, le mieux après addition de quelques gouttes d'acide nitrique. On lave ensuite à l'eau bouillante, puis à l'alcool chaud. On obtient ainsi 1,16 gr. (soit 74% de la théorie) d'un corps qui se décompose à 250—255°.

Lorsqu'à une solution bouillante de 2 gr. d'acétamino-naphtol dans 12 cm³ d'acide acétique à 50% on ajoute 10 gr. de chlorure ferrique cristallisé, dissous dans 20 cm³ d'eau, on obtient d'abord un précipité bleu; celui-ci passe au brun, puis au jaune pâle si l'on continue à chauffer. On obtient ainsi 1,2 gr., soit 76%.

Enfin si à une solution de 2 gr. d'acétamino-naphtol dans 12 cm³ d'acide acétique à 50% on ajoute goutte à goutte, et en refroidissant dans l'eau, 2 cm³ d'acide nitrique de 42° Bé, on voit le liquide se colorer en brun, des oxydes d'azote se dégager, et un précipité pulvérulent brun se déposer. Si l'on chauffe ensuite au bain-marie, ce précipité devient brun clair, puis se convertit brusquement en une masse cristalline. Le rendement est ici encore de 1,2 gr., mais le produit devient foncé déjà à 245° et fond à 250°. En le faisant recristalliser dans l'acide acétique glacial on obtient toutefois de belles aiguilles jaunes.

Genève, Laboratoire de chimie organique de l'Université.

Synthèse du gentiobiose

par Alfred Georg et Amé Pietet.

(30. III. 26.)

En préparant l'isomaltose selon le procédé de *E. Fischer*¹⁾ par l'action de l'acide chlorhydrique sur le glucose, nous avons constaté la formation simultanée d'une petite quantité d'un autre disaccharide, et nous avons pu identifier ce produit accessoire avec le *gentiobiose*. Ainsi se trouve réalisée la première synthèse de ce sucre *par voie purement chimique*²⁾.

La séparation de l'isomaltose et du gentiobiose a pu être effectuée à l'aide de leurs acétates. En chauffant à l'ébullition, pendant trois quarts d'heure, 1 p. du mélange des deux sucres avec 1 p. d'acétate de soude fondu et 10 p. d'anhydride acétique, en chassant l'acide acétique formé et l'excès d'anhydride par distillation dans le vide, en dissolvant le résidu dans l'alcool et en versant la solution dans de l'eau glacée, on obtient des grumeaux de couleur grisâtre, que l'on sèche dans le vide sur de la potasse. Rendement 80—85% de la quantité théorique. On traite ensuite ce produit par l'éther; une partie reste insoluble; c'est l'acétate d'une dextrine (glucosine de *Wohl*). L'addition d'un peu d'éther de pétrole à la solution précipite quelques impuretés colorées; le liquide filtré, qui est jaune pâle ou incolore, abandonne enfin par évaporation un résidu huileux.

En soumettant ce résidu à une série de dissolutions fractionnées dans l'alcool bouillant, nous sommes parvenus à en retirer deux composés solides différents:

Le premier, de beaucoup le plus abondant, est un acétate de l'isomaltose, amorphe et fusible à 72—77°, sur lequel nous reviendrons dans un prochain article.

Le second, qui est plus soluble dans l'alcool, cristallise en fines aiguilles incolores, souvent réunies en rosettes. Il fond à 195°. C'est là le point de fusion du β -octacétyl-gentiobiose³⁾. L'identité des deux corps est ainsi rendue extrêmement probable. La quantité de ce dérivé représente le 3,6% du mélange brut des acétates.

En saponifiant cet acétate par la baryte, nous avons obtenu un sucre réducteur, fort différent de l'isomaltose, et doué d'un très faible pouvoir rotatoire. La petite quantité de ce corps dont nous disposions nous a provisoirement empêchés d'en faire une étude approfondie. Nous avons dû nous borner pour le moment à le caractériser par son osazone.

¹⁾ B. 23, 3687 (1890).

²⁾ On sait que *Bourquelot*, *Hérissey*, et *Coirre* ont obtenu le gentiobiose en faisant agir un ferment, l'émulsine, sur le glucose. — C. r. 157, 732 (1913).

³⁾ *Zemplén*, B. 48, 233 (1915).

En chauffant pendant trois quarts d'heure dans l'eau bouillante 1 p. de notre sucre, dissoute dans 50 p. d'eau, avec 5 p. de chlorhydrate de phénylhydrazine et autant d'acétate de soude, nous avons obtenu une solution parfaitement limpide, qui en se refroidissant a abandonné un volumineux précipité cristallin. Celui-ci, recristallisé trois fois dans l'eau chaude, s'est converti en un amas de petites aiguilles jaunes, réunies en sphérules. Ces aiguilles, séchées dans le vide sur l'acide sulfurique, ont présenté un point de fusion de 163—164°.

Zemplén (l. c.) indique 160—170° pour le point de fusion de la gentiobiosazone, *Haworth* et *Wylam*¹⁾ 162—167°. Etant en possession d'un échantillon de gentiobiose, qui nous avait été fourni autrefois par *Bourquelot*, nous en avons préparé l'osazone. Son point de fusion s'est trouvé situé à 164°. Après l'avoir mélangé à notre osazone, nous n'avons pas constaté d'abaissement du point de fusion (observé 164°). Il n'y a donc aucun doute sur l'identité des deux corps.

De l'ensemble de ces faits, il résulte que la condensation de 2 mol. de glucose en une seule, sous l'influence de l'acide chlorhydrique concentré, ne fournit pas seulement de l'isomaltose, mais aussi une petite quantité de son isomère, le gentiobiose.

Nous avons lieu de croire que la proportion de ce dernier disaccharide serait plus forte si l'on remplaçait, dans cette opération, l'acide chlorhydrique par l'acide sulfurique à 33%. Cela nous paraît ressortir des propriétés du soi-disant isomaltose obtenu de cette manière par *Ost*²⁾. Nous nous réservons d'examiner ce point.

Les observations qui précèdent ont été communiquées à la Société de Physique et d'Histoire naturelle de Genève dans sa séance du 19 novembre 1925³⁾, et à l'Académie des Sciences de Paris dans sa séance du 21 décembre 1925⁴⁾. Depuis lors, *B. Helferich*, *K. Bäuerlein* et *F. Wiegand* ont publié dans les *Liebig's Annalen der Chemie* du 4 février 1926 (mémoire reçu par la rédaction le 27 novembre 1925⁵⁾), une autre synthèse du gentiobiose. Ils ont obtenu ce disaccharide par condensation du fluorure de glucosyle avec l'acétobromoglucose et ils l'ont caractérisé, comme nous, par les propriétés de son octacétate et de son osazone. Cette synthèse, moins directe, mais beaucoup plus savante que la nôtre, lui est toutefois, ainsi que le montrent les dates ci-dessus, un peu postérieure.

Genève, Laboratoire de Chimie organique de l'Université.

1) Soc. **123**, 3120 (1923).

2) Ch. Z. **20**, 761 (1896).

3) Arch. Gen. [5] **7**, suppl. 145 (1925).

4) C. r. **181**, 1035 (1925).

5) A. **447**, 27 (1926).

Über die Konstitution und Konfiguration der Pulvinsäuren und Vulpinsäuren

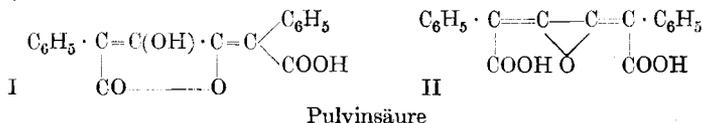
von P. Karrer, K. A. Gehrekens und W. Heuss.

(31. III. 26.)

Bei der Extraktion von Lichenin aus *Evernia vulpina* gewannen wir als Nebenprodukt in grösserer Menge die prachtvoll krystallisierende Vulpinsäure. Wir haben diese Gelegenheit benützt, einige noch ungeklärte Fragen, die diese Substanz betreffen, zu prüfen.

Die Kenntnisse, die man heute über Pulvinsäure und Vulpinsäure besitzt, sind im wesentlichen den Arbeiten von *Spiegel*¹⁾, *J. Volhard*²⁾ und *Schenk*³⁾ zu verdanken. *J. Volhard* hat auch die Synthese dieser Verbindungen ausgeführt.

Was die Konstitution der Pulvinsäure anbetrifft, so sind für sie zwei verschiedene Formulierungen vorgeschlagen worden. *Spiegel* gab ihr Formel I, *Volhard* neigte, ohne sich endgültig zu entscheiden, zu II. Letztere hat auch *O. Hesse* in einer Zusammenfassung über Flechtensstoffe⁴⁾ übernommen, während im *Meyer-Jacobson'schen* Lehrbuch Pulvinsäure und ihre Derivate im Sinne *Spiegel's* (I) geschrieben werden⁵⁾.



Es handelt sich also um die Frage, ob die Verbindung den Charakter eines Lactons oder Äthylenoxyds besitzt. Dies lässt sich auf Grund folgender Überlegungen entscheiden.

Pulvinsäure verwandelt sich sehr leicht unter Abspaltung von 1 Mol. Wasser in das sog. Pulvinsäure-lacton. Die Anhydrierung vollzieht sich beispielsweise schon in wenigen Augenblicken, wenn zu der Lösung der Pulvinsäure in Pyridin bei gewöhnlicher Temperatur Acetylchlorid oder Benzoylchlorid gefügt wird. (Vergl. experimentellen Teil). Andererseits ist es bekannt, dass auch die Wasseranlage an Pulvinsäure-lacton keine Schwierigkeiten macht und innerhalb einiger Minuten beim Schütteln mit verd. Lauge vollendet ist.

Für das der Pulvinsäure zugrunde liegende freie (nicht existenzfähige) Hydrat sieht die Theorie 3 verschiedene cis-trans-Isomere voraus:

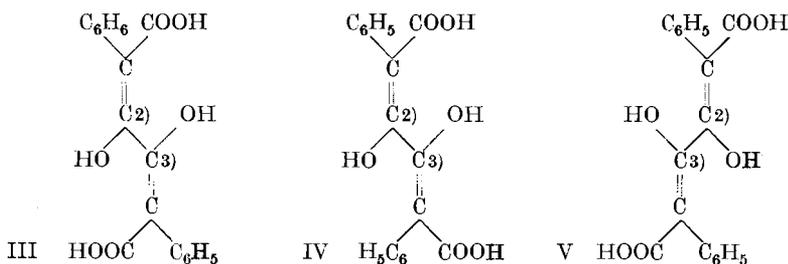
1) A. 219, 1 (1883).

2) A. 282, 1 (1894).

3) A. 282, 21 (1894).

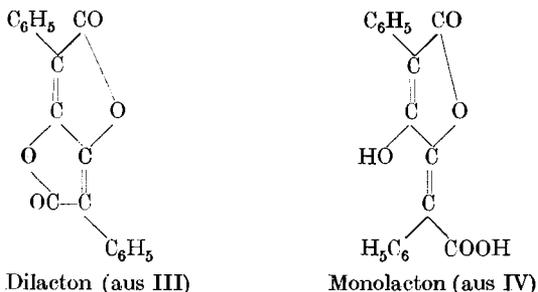
4) E. *Abderhalden's* Biochem. Handlexikon, Bd. 7, 128.

5) Bd. II. Zweiter Teil, Mehrkernige Benzolderivate, S. 268ff.



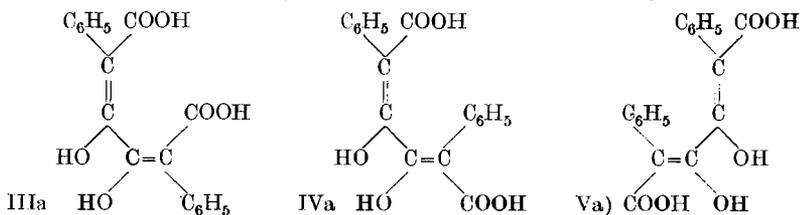
Aus den vorstehenden Formeln lässt sich ohne weiteres entnehmen, dass nur die Verbindung III beide Hydroxylgruppen in γ - und cis-Stellung zu den Carboxylen enthält; nur sie kann ein Dilacton liefern.

Die Substanz IV besitzt die für Lactonbildung günstige und notwendige Konfiguration nur einmal (die zweite Hydroxylgruppe liegt in trans-Stellung zum Carboxyl), V hat sie überhaupt nicht. Die möglich scheinenden Lactone aus III und IV lassen sich durch die nachstehenden Bilder wiedergeben:



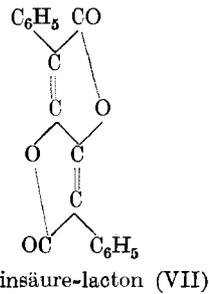
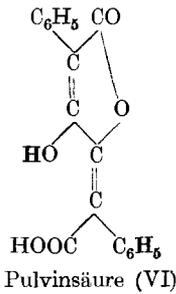
Für das (nicht beständige) Pulvinsäure-hydrat, das so überaus leicht ein Lacton eingeht, fällt somit nur Formel III in Betracht.

Nebenbei sei bemerkt, dass es natürlich auch erlaubt ist, in den Molekeln III, IV und V die eine Hälfte um die Verbindungsachse der Kohlenstoffatome 2) und 3) zu drehen. Beträgt die Drehung 180°, so nehmen die Formeln folgende Gestalt an

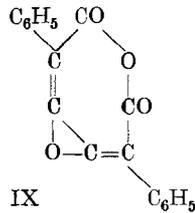
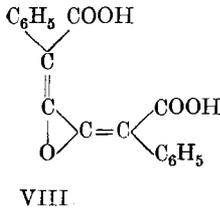


Keine von ihnen würde jedoch den leichten Austritt von 2 Mol. Wasser, die Existenz des beständigen „Pulvinsäure-lactons“ genügend zum Ausdruck bringen.

Aus Formel III des hypothetischen Pulvinsäure-hydrates leitet sich für die Pulvinsäure selbst Bild VI, für Pulvinsäure-lacton VII ab.



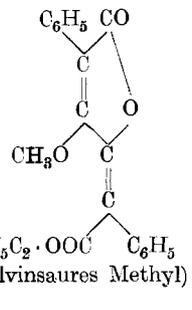
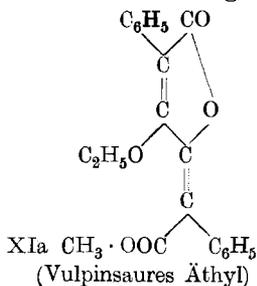
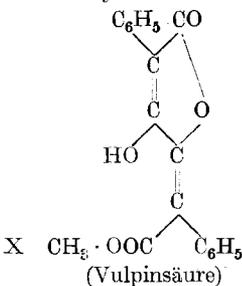
Endlich mag noch einem letzten Einwand, der sich allenfalls machen liesse, begegnet werden. Verfechter der „Äthylenoxydformel“ der Pulvinsäure könnten sich auf Formel IIIa für das Pulvinsäurehydrat stützen und die Pulvinsäure und ihr Lacton durch die Bilder VIII und IX auszudrücken versuchen:



Im „Pulvinsäure-lacton“ läge dann statt eines Lactons ein Säureanhydrid einer Äthylenoxydverbindung vor. Abgesehen davon, dass fast alle Eigenschaften der Pulvinsäure und ihrer Derivate gegen eine solche Annahme sprechen, lässt sie sich auch durch den Umstand ausschliessen, dass zwei isomere Reihen von Pulvinsäure-dialkylderivaten mit verschiedenen Alkylresten existieren.

Wie schon *Spiegel* und *Volhard* zeigten, und wie wir an einem grösseren Material bestätigen können, bilden sich verschiedene Verbindungen, je nachdem man in die Pulvinsäure zuerst einen Alkylrest *A*, nachher den Alkylrest *B* einführt, oder die Reihenfolge der Alkyle vertauscht. Pulvinsäureformel VIII kann das nicht erklären, wohl aber Formel VI.

Die Monoalkyl-pulvinsäuren (Vulpinsäuren) sind nach Schema X, die Dialkylderivate nach XIa und XIb gebaut

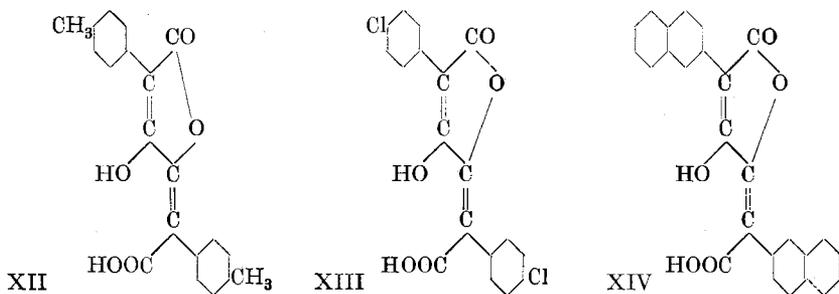


Konstitution und Konfiguration der Pulvinsäure, Vulpinsäure und ihrer Derivate scheinen uns damit völlig abgeklärt zu sein.

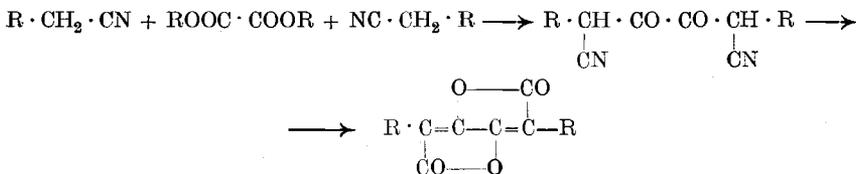
Von den Eigenschaften der Vulpinsäure ist eine der bemerkenswertesten die sehr stark saure Natur des Hydroxyls, das nach den vorstehenden Ausführungen bestimmt keiner Carboxylgruppe angehört, sondern an einer Kohlenstoffdoppelbindung steht. Es lässt sich leicht verestern, bildet wasserbeständige Salze, kann andererseits aber auch wie ein Alkohol- oder Phenol-Hydroxyl mittels Pyridin und Säurechlorid glatt acyliert werden.

Im experimentellen Teil beschreiben wir den Ozonabbau des Vulpinsäure-methyläthers, der Phenyl-glyoxylsäure, Oxalsäure und Benzoesäure, dieselben Produkte wie die Oxydation mittels Kaliumpermanganat, ergab. Oxalsäure-monomethylester, nach dem wir suchten, konnte nicht gefasst werden; offenbar ist er beim Verkochen des Ozonids mit Wasser der Verseifung anheim gefallen.

Zum weiteren Ausbau der Pulvinsäuregruppe haben wir die p, p'-Dimethyl-pulvinsäure (XII), ihr Lacton, ihren Monomethylester (Dimethyl-vulpinsäure), Methylester-methyläther, Methylester-äthyläther und Äthylester-methyläther dargestellt¹⁾, ferner die p, p'-Dichlorpulvinsäure XIII und ihre entsprechenden Derivate²⁾, und schliesslich das β -Dinaphtyl-ketipinsäure-halblacton XIV, das der Kürze halber β -Naphtyl-pulvinsäure³⁾ genannt sein möge.



Alle diese Substanzen wurden nach dem Vorbild der *Volhard'schen* Pulvinsäuresynthese aus Oxalester und p-Methyl- bzw. p-Chlorbenzylcyanid oder β -Naphtyl-acetonitril erhalten; die primär sich bildende Dinitrile lassen sich mit Säure zu den Pulvinsäure-lactonen verseifen



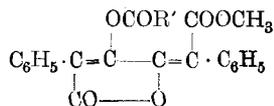
¹⁾ Experimentell bearbeitet von *W. Heuss*.

²⁾ Experimentell bearbeitet von *K. A. Gehrrens*.

³⁾ Diss. *W. Heuss*.

An den Dialkylderivaten der Pulvinsäuren wurde stets Struktur-Isomerie beobachtet, wenn die beiden Alkylgruppen verschiedener Natur waren.

Die alkoholische Hydroxylgruppe der Vulpinsäure kann mittels Säurechloriden und Pyridin sehr leicht verestert werden. Wir stellten die Benzoyl-, Acetyl- und Phenylacetylverbindung her. Es ist nicht unwahrscheinlich, dass solche Vulpinsäurederivate, die also der Formel

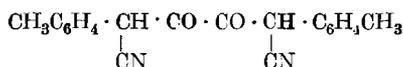


entsprechen, in Flechten vorkommen. Z. B. weist *Hesse*¹⁾ die Rhizocarpsäure in diese Gruppe; allerdings kann man sich mit dieser Auffassung nicht einverstanden erklären, denn schon die optische Aktivität der Rhizocarpsäure ist mit der Natur eines einfachen Pulvinsäure-ester-acylderivates nicht vereinbar.

Experimenteller Teil.

A. Derivate der Dimethyl-pulvinsäure.

Dinitril der p,p'-Dimethyl-diphenyl-ketipinsäure.



In 27,8 gr absolutem Alkohol werden 2,6 gr Natrium gelöst. Nach dem Erkalten gibt man 8,1 gr Oxalsäure-ester zu; unter Erwärmung der Reaktionsmasse geht das Natriumalkoholat in Lösung. Jetzt mischt man mit 15 gr p-Methyl-benzyl-cyanid (p-Xylyl-nitril) und erwärmt die Flüssigkeit unter häufigem Umschütteln eine Stunde auf dem Wasserbad. Allmählich scheidet sich dabei das Natriumsalz des Dinitrils aus. Nun wird der Kolbeninhalt in Wasser gelöst, mit etwas mehr als der notwendigen Menge Essigsäure (7 gr) angesäuert und der dicke gelbe Niederschlag abgenutscht. Nachdem er mit Wasser und Alkohol gewaschen und getrocknet worden war, betrug seine Menge 9 gr.

Dieses p,p'-Dimethyl-diphenyl-ketipinsäure-dinitril lässt sich aus Alkohol umkrystallisieren und bildet dann rotgelbe Nadelchen, die sich unter Dunkelfärbung oberhalb 240° zersetzen, worauf die Masse um 257° zusammenschmilzt.

Die Verbindung ist fast unlöslich in Ligroin, Äther, kaltem Benzol; in Alkohol, Essigester, Aceton und Eisessig löst sie sich nur in der Wärme reichlich, sehr leicht in heissem Nitrobenzol.

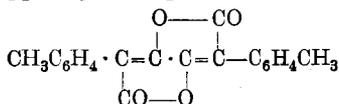
0,01014 gr Subst. gaben 0,02830 gr CO₂ und 0,00475 gr H₂O

0,00638 gr Subst. gaben 0,510 cm³ N₂ (18°, 719 mm)

C ₂₀ H ₁₆ O ₂ N ₂	Ber. C 75,95	H 5,10	N 8,85%
	Gef. „ 76,11	„ 5,24	„ 8,69%

¹⁾ *E. Abderhalden's Biochem. Handlexikon, Bd. VII, S. 126.*

Di-[p-tolyl]-ketipinsäure-dilacton.



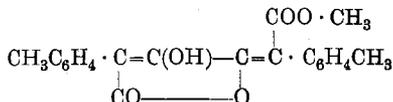
Die Verseifung des vorbeschriebenen Dinitrils verläuft nicht leicht. Wir haben 15 gr mit der 4- bis 5-fachen Menge 60-proz. Schwefelsäure 8 Stunden am Rückfluss gekocht, das erkaltete Produkt mit 300 cm³ Wasser verdünnt, den Niederschlag ausgewaschen, getrocknet, pulverisiert und ihn hierauf noch ein bis zweimal der Schwefelsäurebehandlung in der Hitze ausgesetzt.

Die orange Farbe des Dinitrils ist jetzt in die grüngelbe des Ditolylketipinsäure-lactons umgeschlagen. Das Produkt, aus Eisessig umkrystallisiert, zersetzt sich gegen 275—276°. Ausbeute 15 gr.

Di-[p-tolyl]-ketipinsäure-dilacton ist in Ligroin und Äther praktisch unlöslich; auch von Essigester, Alkohol, Aceton, Eisessig und Benzol wird es nur in der Hitze etwas reichlicher aufgenommen, in warmem Nitrobenzol löst es sich gut.

0,00536 gr Subst.	gaben 0,01484 gr CO ₂	und 0,00216 gr H ₂ O
0,00741 gr Subst.	gaben 0,02047 gr CO ₂	und 0,00286 gr H ₂ O
C ₂₀ H ₁₄ O ₄	Ber. C 75,45	H 4,43%
	Gef. „ 75,53; 75,36	„ 4,51; 4,40%

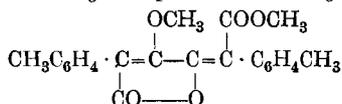
p, p'-Dimethyl-vulpinsäure.



5 gr Di-[p-tolyl]-ketipinsäure-dilacton werden mit so viel 10-proz. methylalkoholischer Kalilauge verrührt, dass eine klare, dunkelbraune Lösung entsteht. Nach dem Verdünnen mit der 5-fachen Menge Wasser säuert man die Lösung mit Salzsäure an, filtriert den ausgeschiedenen Niederschlag der p, p'-Dimethyl-vulpinsäure ab, wäscht ihn gründlich aus und krystallisiert aus Alkohol um. Ausbeute 4 gr. Die Verbindung bildet rotbraune Blättchen vom Smp. 190°. Sie ist in Essigester Alkohol, Aceton, Eisessig, Benzol und Äther löslich, besonders in der Wärme; Ligroin löst wenig, Nitrobenzol sehr leicht.

0,00637 gr Subst.	gaben 0,01677 gr CO ₂	und 0,00306 gr H ₂ O
C ₂₁ H ₁₈ O ₅	Ber. C 71,98	H 5,17%
	Gef. „ 71,79	„ 5,37%

p, p'-Dimethyl-vulpinsäure-methyläther.

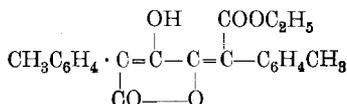


Zu einer Lösung der vorbeschriebenen p, p'-Dimethyl-vulpinsäure in Äther setzten wir bis zur Beendigung der Stickstoffentwicklung

ätherische Diazomethanlösung, verdunsteten hierauf das Lösungsmittel und krystallisierten den Rückstand aus Alkohol wiederholt um. Der p,p'-Dimethyl-vulpinsäure-methyläther bildet Nadeln, die nur sehr schwach gelblich sind. Smp. 172°.

0,00819 gr Subst. gaben 0,02182 gr CO₂ und 0,00399 gr H₂O
 C₂₂H₂₀O₅ Ber. C 72,49 H 5,54%
 Gef. „ 72,66 „ 5,45%

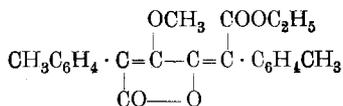
Di-[p-tolyl]-ketipinsäure-monolacton-äthylester.



Di-[p-tolyl]-ketipinsäure-dilacton wird in 20-proz. äthylalkoholischer Kalilauge gelöst, die filtrierte Flüssigkeit mit 10 Volumen Wasser verdünnt und angesäuert. Hierbei fällt der Di-[p-tolyl]-ketipinsäure-monolacton-äthylester in gelben Flocken aus; aus Alkohol umkrystallisiert bildet er gelbbraune Krystalle, Smp. 137—138°.

0,00761 gr Subst. gaben 0,02022 gr CO₂ und 0,00376 gr H₂O
 C₂₂H₂₀O₅ Ber. C 72,49 H 5,54%
 Gef. „ 72,46 „ 5,53%

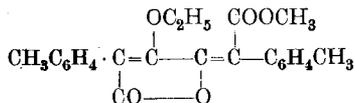
Di-[p-tolyl]-ketipinsäure-monolacton-äthylester-methyläther.



Die Darstellung erfolgt aus der vorbeschriebenen Verbindung mit ätherischer Diazomethanlösung. Aus Alkohol umkrystallisiert, schwach gelbe Nadelchen. Smp. 157°.

0,00530 gr Subst. gaben 0,01418 gr CO₂ 0,00275 gr H₂O und
 C₂₃H₂₂O₅ Ber. C 72,98 H 5,86%
 Gef. „ 72,96 „ 5,81%

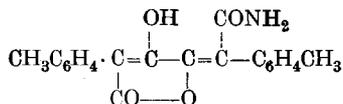
Di-[p-tolyl]-ketipinsäure-monolacton-methylester-äthyläther.



Diese mit dem vorstehenden Ester isomere Substanz lässt sich aus Di-[p-tolyl]-ketipinsäure-monolacton-methylester (Dimethyl-vulpinsäure) und ätherischer Diazoäthanlösung leicht erhalten. Nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol schmilzt sie bei 171°. Schwach gelblich gefärbte Nadelchen.

0,00729 gr Subst. gaben 0,01957 gr CO₂ und 0,00385 gr H₂O
 C₂₃H₂₂O₅ Ber. C 72,98 H 5,86%
 Gef. „ 73,21 „ 5,90%

Di-[p-tolyl]-ketipinsäure-monolacton-amid (Dimethyl-pulvinsäure-amid).



2 gr Di-[p-tolyl]-ketipinsäure-dilacton, mit Alkohol angefeuchtet, wurden im Bombenrohr mit 80 cm³ konz. Ammoniak 8 Stunden lang auf 100—110° erhitzt. Das Reaktionsprodukt scheidet sich aus Alkohol als gelbes Krystallpulver ab. Smp. nach vorgängigem Sintern zwischen 245—248°.

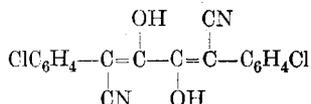
0,00567 gr Subst. gaben 0,01491 gr CO₂ und 0,00260 gr H₂O

0,00581 gr Subst. gaben 0,225 cm³ N₂ (18°, 711 mm)

C ₂₀ H ₁₇ O ₄ N	Ber. C 71,61	H 5,12	N 4,18%
	Gef. „ 71,72	„ 5,13	„ 4,25%

B. Derivate der Dichlor-pulvinsäure.

Di-[p-chlorphenyl]-ketipinsäure-dinitril.



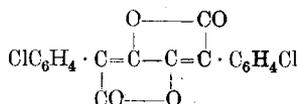
Eine Lösung von 1,2 gr Natrium in 14 gr absolutem Alkohol wurde kalt mit 3,8 gr Oxalsäure-äthylester, hierauf mit 8,2 gr Chlorbenzylcyanid vereinigt. Nach gutem Umschütteln erhitzen wir die Reaktionsmasse eine Stunde auf dem Wasserbad, lösten sie hierauf in Wasser und säuerten mit Eisessig an. Dabei fiel das Di-[p-chlorphenyl]-ketipinsäure-dinitril in orangefarbigen Flocken aus. Aus Alkohol gewinnt man es in feinen Nadeln, die sich bei ca. 235° anfangen dunkler zu färben und sich bei 273° unter Gasentwicklung zersetzen. Die Verbindung löst sich in der Kälte weder in Wasser, Ligroin, Äther, Benzol noch Toluol mehr als spurenweise, besser wird sie von heissem Alkohol, Aceton, Eisessig und Nitrobenzol in Lösung gebracht.

0,009493 gr Subst. gaben 0,021220 gr CO₂ und 0,002764 gr H₂O

0,009360 gr Subst. gaben 0,665 cm³ N₂ (19°, 717 mm)

C ₁₈ H ₁₀ O ₂ N ₂ Cl ₂	Ber. C 60,49	H 2,82	N 7,84%
	Gef. „ 60,96	„ 3,20	„ 7,83%

Di-[p-chlorphenyl]-ketipinsäure-dilacton.

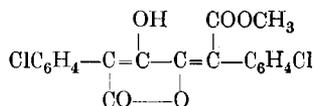


In einem Rundkolben wurde das vorbeschriebene Dinitril mit der dreifachen Menge 60-proz. Schwefelsäure und (zwecks besserer Benetzung) wenig Alkohol 3 Stunden auf dem Sandbad unter Rückfluss gekocht. Die Verseifung ging glatt vor sich. Nach dem Abkühlen

wurde mit Wasser verdünnt und der Niederschlag abgesaugt. Aus Eisessig krystallisiert das Dilacton in grünlich-gelben Blättchen. Bei 231° fängt es an zu sintern und zersetzt sich bei 236° unter Gasentwicklung. Es ist in Nitrobenzol, Eisessig, Essigester, Aceton, Alkohol, Toluol und Benzol löslich, sehr wenig in Äther, noch weniger in Ligroin und Wasser.

0,012480 gr Subst. gaben 0,027380 gr CO₂ und 0,003135 gr H₂O
 C₁₈H₈O₄Cl₂ Ber. C 60,17 H 2,24%
 Gef. „ 59,83 „ 2,81%

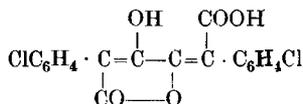
p, p'-Dichlor-vulpinsäure.



Man bringt Di-[p-chlorphenyl]-ketipinsäure-dilacton in methylalkoholischer Kalilauge ohne Erwärmen in Lösung und säuert die filtrierte und durch Wasserzusatz verdünnte Flüssigkeit mit Mineralsäure an. Dabei fällt die Dichlor-vulpinsäure in gelben Flocken aus. Sie wird aus Alkohol umkrystallisiert, sintert bei ungefähr 210° und zersetzt sich unter Gasentwicklung zwischen 214—216°. Löslich in Alkohol, Aceton, Essigester, Eisessig, Nitrobenzol, Äther, sehr wenig löslich in Wasser und Ligroin.

0,010240 gr Subst. gaben 0,021930 gr CO₂ und 0,00316 gr H₂O
 0,009625 gr Subst. gaben 0,020625 gr CO₂ und 0,00263 gr H₂O
 0,023175 gr Subst. gaben 0,01451 gr AgJ nach Zeisel
 0,005555 gr Subst. gaben 0,004085 gr AgCl (Carius)
 C₁₉H₁₂O₅Cl₂ Ber. C 58,29 H 3,07 OCH₃ 7,93 Cl 18,14%
 Ber. „ 58,40; 58,44 „ 3,45; 3,06 „ 8,27 „ 18,23%

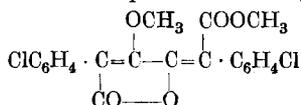
p, p'-Dichlor-pulvinsäure



Durch Verreiben des Di-[p-chlorphenyl]-ketipinsäure-dilactons mit einer Mischung von wässriger Kalilauge und Aceton wurde die Verbindung verseift; es resultierte eine braune Lösung, aus welcher nach Zusatz von Mineralsäure die p, p'-Dichlor-pulvinsäure gelb ausfiel. Nach dem Umkrystallisieren aus Eisessig wurde sie als rotgelbes, feines Krystallpulver erhalten.

0,008015 gr Subst. gaben 0,016790 gr CO₂ und 0,001965 gr H₂O
 C₁₈H₁₀O₅Cl₂ Ber. C 57,28 H 2,67%
 Gef. „ 57,13 „ 2,74%

p, p'-Dichlor-vulpinsäure-methyläther,

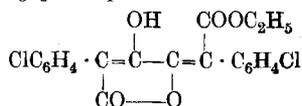


Die Herstellung erfolgte aus *p, p'*-Dichlor-vulpinsäure und ätherischer Diazomethanlösung. Aus wenig Eisessig umkrystallisiert schmolz die Verbindung bei 177°.

0,00538 gr Subst. gaben 0,011665 gr CO₂ und 0,001780 gr H₂O

C₂₀H₁₄O₅Cl₂ Ber. C 59,24 H 3,47%
Gef. „ 59,13 „ 3,70%

Di-[p-chlorphenyl]-ketipinsäure-monolacton-äthylester.

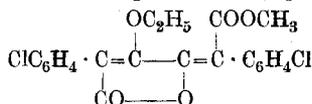


Ähnlich wie der entsprechende Methylester wird diese Verbindung beim Auflösen von Di-[*p*-chlorphenyl]-ketipinsäure-dilacton in äthylalkoholischer Kalilauge und nachfolgendem Ansäuern mit Mineralsäure erhalten. Umkrystallisation aus Ligroin, Smp. 137—138°. Von fast allen organischen Lösungsmitteln wird die Substanz leicht aufgenommen.

0,010140 gr Subst. gaben 0,02199 gr CO₂ und 0,00330 gr H₂O

C₂₀H₁₄O₅Cl₂ Ber. C 59,24 H 3,47%
Gef. „ 59,14 „ 3,64%

p, p'-Dichlor-vulpinsäure-äthyläther.

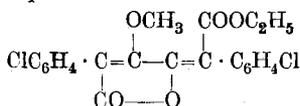


0,5 gr Dichlor-vulpinsäure werden in Äther gelöst, mit einem Überschuss ätherischer Diazoäthanlösung versetzt, und die nach dem Eindunsten des Äthers sich ausscheidenden Krystalle aus Alkohol umkrystallisiert. Smp. 146—147°.

0,005300 gr Subst. gaben 0,011665 gr CO₂ und 0,00199 gr H₂O

C₂₁H₁₆O₅Cl₂ Ber. C 60,12 H 3,84%
Gef. „ 60,03 „ 4,18%

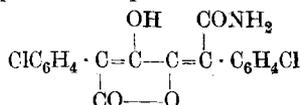
Di-[p-chlorphenyl]-ketipinsäure-monolacton-äthylester-methyläther,



Diese Substanz, isomer mit der vorbeschriebenen, wird analog jener aus Di-[*p*-chlorphenyl]-ketipinsäure-monolacton-äthylester und ätherischer Diazomethanlösung hergestellt. Umkrystallisieren erfolgte aus Alkohol. Nach vorgängigem Sintern (ca. 157—158°) schmilzt die Verbindung bei 175°.

0,004740 gr Subst. gaben 0,010430 gr CO₂ und 0,001840 gr H₂O
 0,005490 gr Subst. gaben 0,012050 gr CO₂ und 0,001890 gr H₂O
 C₂₁H₁₆O₅Cl₂ Ber. C 60,14 H 3,82%
 Gef. „ 60,01; 59,86 „ 4,24; 3,85%

p, p'-Dichlor-pulvinsäure-amid,



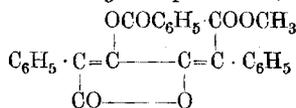
Man befeuchtet Di-[p-chlorphenyl]-ketipinsäure-dilacton mit wenig Alkohol, setzt konzentriertes wässriges Ammoniak zu und erhitzt die Masse 2 Stunden lang auf 55°. Hierauf wird sie mit Wasser verdünnt, mit Mineralsäure angesäuert, der Niederschlag abgesaugt und aus Alkohol umkrystallisiert.

Das p, p'-Dichlor-pulvinsäure-amid sintert von 230° ab und schmilzt bei 237—238° unter Gasentwicklung. Es ist in Wasser praktisch unlöslich, löst sich dagegen ziemlich leicht in Äther, Alkohol, Aceton, Essigester, Eisessig und Nitrobenzol.

0,00799 gr Subst. gaben 0,016165 gr CO₂ und 0,00279 gr H₂O
 0,017620 gr Subst. gaben 0,57 cm² N₂ (19°, 723 mm)
 C₁₈H₁₃O₅NCl₂ Ber. C 54,81 H 3,30 N 3,55%
 Gef. „ 55,15 „ 3,90 „ 3,53%

C. Derivate der Pulvinsäure.

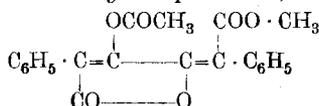
Benzoyl-vulpinsäure,



Zu einer Lösung von 1 gr Vulpinsäure in wenig Pyridin wurden 0,4 gr Benzoylchlorid gefügt. Die Flüssigkeit erwärmte sich dabei. Nach dem Erkalten scheidet sich der Ester ab, der abgesaugt, mit Wasser ausgewaschen und aus Eisessig umkrystallisiert wird. Smp. 176°. Die Krystalle der Benzoyl-vulpinsäure sind farblos.

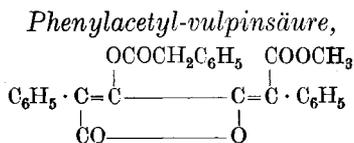
0,00941 gr Subst. gaben 0,025395 gr CO₂ und 0,003715 gr H₂O
 C₂₆H₁₈O₆ Ber. C 73,22 H 4,25%
 Gef. „ 73,59 „ 4,42%

Acetyl-vulpinsäure,



Dargestellt analog der Benzoyl-vulpinsäure aus 0,8 gr Vulpinsäure und Acetyl-chlorid in Pyridin. Smp. 148°. Spitze Nadelchen aus Eisessig.

0,00600 gr Subst. gaben 0,015255 gr CO₂ und 0,002465 gr H₂O
 C₂₁H₁₆O₆ Ber. C 69,21 H 4,43%
 Gef. „ 69,34 „ 4,60%



Aus Phenylacetylchlorid und Vulpinsäure in Pyridin. Aus Eisessig erhält man die Verbindung in filzigen Nadeln. Smp. 172°.

0,004595 gr Subst. gaben 0,01240 gr CO₂ und 0,001890 gr H₂O

C ₂₇ H ₂₀ O ₆	Ber. C 73,62	H 4,57%
	Gef. „ 73,59	„ 4,60%

Ozonabbau des Vulpinsäure-methyläthers.

Durch eine Lösung von 2 gr Vulpinsäure-methyläther in 800 gr trockenem Tetrachlorkohlenstoff, die auf 6° gekühlt war, leiteten wir so lange Ozon, dass auf 1 Mol. des Vulpinsäurederivates ca. 3 Mol. Ozon kamen.

Hierauf wurden die Tetrachlorkohlenstofflösungen vier solcher Ansätze im Vakuum bei 35° eingedunstet. Den Rückstand erhitzte man fünf Minuten lang mit heissem Wasser auf dem Wasserbad und schüttelte hierauf die erkaltete Lösung mehrmals mit Äther aus.

Die wässrige Schicht, im Vakuum bei 42° auf ein kleines Volumen konzentriert, schied im Exsikkator nach einiger Zeit Krystalle ab, die Oxalsäure waren. (Smp. der getrockneten Substanz 189°, Mischschmelzp. mit Oxalsäure 189°, mit Calciumchlorid Niederschlag).

Die ätherische Schicht schüttelten wir zur Trennung saurer und neutraler Bestandteile mit Sodalösung aus; nach dem Verdampfen des Äthers blieb etwas Ausgangsmaterial, Vulpinsäure-methyläther, zurück. Die Sodalösung wurde sofort mit Salzsäure angesäuert und mit Äther ausgezogen, der Ätherrückstand liess sich durch heissen Petroläther in einen darin löslichen und einen unlöslichen Anteil zerlegen. Ersterer war Benzoesäure (Smp. 121°), letzterer ein Öl, das im Exsikkator über Schwefelsäure allmählich strahlig erstarrte. Die Verbindung wurde auf Ton abgepresst und aus Äther-Petroläther umkrystallisiert. Sie schmolz dann bei 56°, während für Phenyl-glyoxylsäure Erweichung zwischen 50 und 60° angegeben wird, Smp. 66°. Zu weiteren Reinigungsoperationen war unsere Materialmenge unzureichend.

Lactonisierung der Pulvinsäure unter dem Einfluss von Säurechloriden in Pyridin.

Wenn man Pulvinsäure in Pyridin löst und dazu Acetylchlorid oder Benzoylchlorid fügt, so bildet sich fast momentan Pulvinsäurelacton. Die mit Wasser ausgefällte und aus Eisessig krystallisierte Verbindung schmolz bei 124—125° und gab auf das Lacton stimmende Analysenwerte.

(Ber. C 74,83 H 3,44 Gef. C 75,0 H 3,51%)

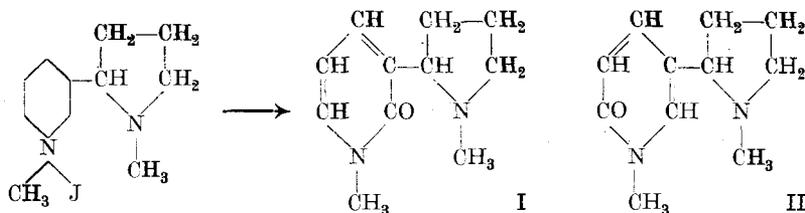
Zürich, Chemisches Institut der Universität.

Über Nicotone¹⁾

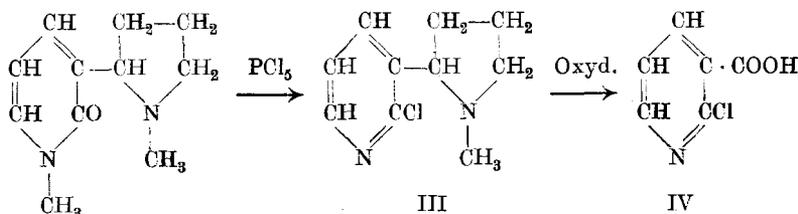
von P. Karrer und T. Takahashi.

(31. III. 26.)

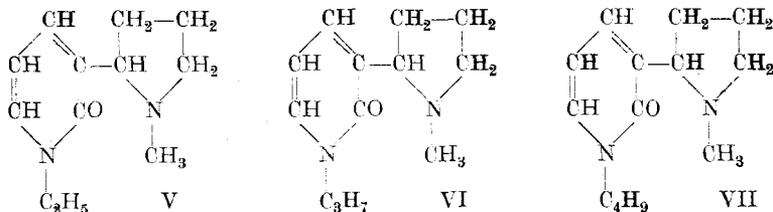
Nicotin-Py-jodmethylat lässt sich, wie gezeigt wurde¹⁾, mit Kaliumferricyanid in alkalischer Lösung in N-Methyl-nicoton überführen, für welches wir damals noch die Formeln I und II offen liessen.



Die Entscheidung ist jetzt zugunsten der Formel I gefallen, denn N-Methyl-nicoton konnte durch Behandlung mit Phosphorpentachlorid in ein Chlor-nicotin (III) verwandelt werden, das bei der Oxydation eine Chlornicotinsäure lieferte, die im Schmelzpunkt mit der von *Tschitschibabin* und *Kirssanow*²⁾ beschriebenen α -Chlornicotinsäure (IV) übereinstimmte.



Aus den homologen Py-Nicotin-alkyljodiden, die bisher auch noch nicht beschrieben waren, haben wir in analoger Art die homologen N-Alkyl-nicotone, das N-Äthyl-nicoton (V), N-Propyl-nicoton (VI) und N-Butyl-nicoton (VII) dargestellt, von welchen die ersten beiden gut krystallisieren. Sie enthalten vermutlich alle die CO-Gruppe in der nämlichen Stellung wie das N-Methyl-nicoton



¹⁾ Vergl. P. Karrer und Rose Widmer, Helv. 8, 364 (1925).

²⁾ B. 57, 1163 (1924).

Die Toxicität der Alkylnicotone für Warmblütler steht nach Versuchen, die Herr Prof. *Cloëtta* auszuführen die Freundlichkeit hatte, weit hinter derjenigen des Nicotins zurück; es fehlt ihnen auch die für Nicotin charakteristische starke blutdrucksteigernde Wirkung.

Experimenteller Teil.

N-Methyl-nicotin.

Betreffs dieser, schon beschriebenen¹⁾ Verbindung haben wir nachzutragen, dass der Schmelzpunkt durch öfteres Umkrystallisieren noch um eine Kleinigkeit höher gebracht werden konnte, nämlich auf 85°.

α-Chlornicotin aus N-Methyl-nicotin. 3 gr N-Methyl-nicotin wurden mit 3,5 gr Phosphorpentachlorid im Ölbad 4—5 Stunden auf 150° erhitzt. Nach dem Erkalten haben wir die feste Masse in heissem Alkohol gelöst, im Scheidetrichter mit überschüssiger Kalilauge behandelt und ausgeäthert. Die Ätherlösung wurde filtriert, über Natriumsulfat getrocknet, eingedampft und fraktioniert.

Kp_{0,5} 108—112°. Kp₇₅ 140—145°. Ausbeute ca. 1 gr

0,02866 gr Subst. gaben 0,02113 gr AgCl

C₁₀H₁₃N₂Cl Ber. Cl 18,06 Gef. Cl 18,24%

Polarisation ohne Lösungsmittel:

l = 0,25 dm d = 1,15 $\alpha_D^{20} = -37,3^{\circ}$ $[\alpha]_D^{20} = -129,7^{\circ}$

In absolutem Alkohol: 0,2682 gr Subst. in 7,3393 gr Lösung

l = 0,5 dm d = 0,79 $\alpha_D^{20} = -1,72^{\circ}$ $[\alpha]_D^{20} = -119,2^{\circ}$

Oxydation. 2 gr Chlornicotin wurden allmählich mit 1 Liter 2-proz. Kaliumpermanganat-Lösung versetzt. Nach zweistündigem Erhitzen der Flüssigkeit auf dem Wasserbad haben wir sie mit etwas Methylalkohol entfärbt, hierauf vom Braunstein filtriert, mit Schwefelsäure neutralisiert und auf ca. 10 cm³ eingengt. Nach dem Erkalten wurde sie vom ausgefallenen Kaliumsulfat abfiltriert und mit Salzsäure angesäuert. Die ausgefallene weisse Substanz war nach einmaligem Umkrystallisieren aus Wasser frei von anorganischen Chloriden und schmolz bei 192° (unkorr.). Der Schmelzpunkt blieb bei weiterem Umkrystallisieren konstant. Es scheint daher die 2-Chlorpyridin-3-carbonsäure vorzuliegen²⁾.

N-Äthyl-nicotin.

Das Jodhydrat des Nicotin-Py-jodäthylats haben wir in derselben Weise dargestellt, wie sie für die Gewinnung der Methylverbindung beschrieben ist³⁾.

¹⁾ Helv. 8, 364 (1925).

³⁾ B. 30, 2117 (1897).

²⁾ B. 57, 1163 (1924).

Es bildet hellgelbliche kompakte Krystalle, ist in Wasser sehr leicht, in kaltem Alkohol wenig, in Äther und Ligroin schwer löslich.
Smp. 166°.

0,00570 gr Subst.	gaben 0,34 cm ³ N ₂ (20°, 728 mm)	
0,03077 gr Subst.	gaben 0,03218 gr AgJ	
C ₁₂ H ₁₉ N ₂ J ₂	Ber. N 6,29	J 57,00%
	Gef. „ 6,52	„ 56,53%

Zur Überführung in das Nicotin wurden 50 gr Nicotin-Py-jod-äthylat-jodhydrat in 125 cm³ Wasser gelöst und durch Zugabe einer eiskalten Mischung von 62 gr Kaliumhydroxyd in 25 cm³ Wasser und 75 gr Kaliumferricyanid in 250 cm³ Wasser oxydiert. Nach 10 Minuten sättigt man die Reaktionsflüssigkeit mit festem Kaliumcarbonat und schüttelt sie wiederholt mit Benzol aus. Nach dem Abdampfen des Benzols hinterbleibt ein Öl, das unter 4 mm bei 155—160° überdestilliert. Das Destillat erstarrt schnell krystallinisch. Die Verbindung, N-Äthyl-nicoton, wird hierauf aus Petroläther umkrystallisiert und dabei in weissen Krystallen erhalten, die unter dem Mikroskop derbe, polyedrische Formen zeigen. Sie schmilzt bei 110°, ist in Wasser, Alkohol und Benzol sehr leicht, in kaltem Ligroin schwer löslich.

6,65 mgr Subst.	gaben 17,09 mgr CO ₂ und 5,33 mgr H ₂ O		
4,24 mgr Subst.	gaben 0,54 cm ³ N ₂ (23°, 727 mm)		
C ₁₂ H ₁₈ ON ₂	Ber. C 69,85	H 8,80	N 13,58%
	Gef. „ 70,09	„ 8,97	„ 13,76%

Polarisation in Wasser:

$$[\alpha]_D^{20} = \frac{-0,155 \times 11,9580}{1 \times 0,5 \times 0,0682} = -54,35^{\circ}$$

N-Propyl-nicoton.

Das Jodhydrat des Nicotin-Py-jodpropylats wird in analoger Art wie die niedrigeren Homologen gewonnen; wie letztere sieht es gelblich aus, krystallisiert aber weniger leicht. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren schmolz unser Präparat bei 104—105°. Die Verbindung ist in Wasser und Alkohol leicht löslich.

10,63 mgr Subst.	gaben 0,60 cm ³ N ₂ (19°, 728 mm)	
30,92 mgr Subst.	gaben 31,52 mgr AgJ	
C ₁₃ H ₂₁ N ₂ J ₂	Ber. N 6,10	J 55,31%
	Gef. „ 6,19	„ 55,10%

Für die Oxydation des Nicotin-Py-jodpropylates zu N-Propyl-nicoton diente die gleiche Arbeitsweise wie bei den niedrigeren Homologen. N-Propyl-nicoton destillierte unter 3 mm bei 140—145°, erstarrte in der Vorlage und wurde hierauf aus Petroläther umkrystallisiert. Weisse Krystalle Smp. 95—96°. Es ist in Wasser, Alkohol und Benzol leicht löslich, schwer in kaltem Petroläther.

7,79 mgr Subst.	gaben 20,10 mgr CO ₂ und 6,49 mgr H ₂ O		
C ₁₃ H ₂₀ ON ₂	Ber. C 70,85	H 9,16%	
	Gef. „ 70,37	„ 9,32%	

Polarisation (Wasser)

$$[\alpha]_D^{20} = \frac{-0,07 \times 10,8779}{1 \times 0,5 \times 0,0314} = -48,5^{\circ}$$

N-Butyl-nicoton.

Das Jodhydrat des Nicotin-Py-jodbutylats, gelbes Krystallpulver, schmilzt bei 92—93°. Es wird wie die niedrigeren Homologen dargestellt und zeigt ähnliche Löslichkeitsverhältnisse.

8,43 mgr Subst. gaben 0,47 cm³ N₂ (17°, 718 mm)

29,94 mgr Subst. gaben 29,56 mgr AgJ

C ₁₄ H ₂₃ N ₂ J ₂	Ber. N 5,91	J 53,66%
	Gef. „ 6,08	„ 53,37%

Das *N*-Butyl-nicoton haben wir nur als ein bei 155—160° (2 mm Druck) siedendes Öl erhalten können, das bisher nicht krystallisierte. Es ist in Wasser und organischen Lösungsmitteln leicht löslich.

6,92 mgr Subst. gaben 18,14 mgr CO₂ und 5,85 mgr H₂O

C ₁₄ H ₂₂ ON ₂	Ber. C 71,74	H 9,47%
	Gef. „ 71,49	„ 9,46%

Polarisation (Wasser)

$$[\alpha]_D^{20} = \frac{-0,2 \times 10,4743}{1 \times 0,5 \times 0,0825} = -50,78^\circ$$

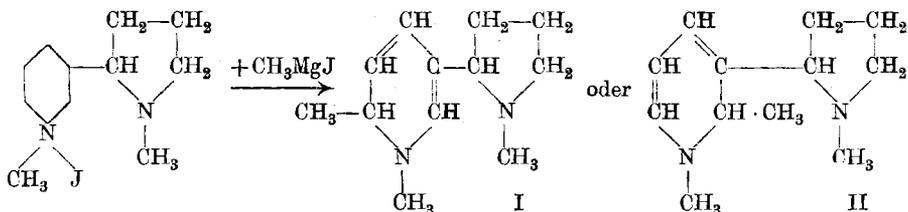
Zürich, Chemisches Laboratorium der Universität.

Über einige Derivate des Dihydronicotins

von P. Karrer und Angela Widmer.

(31. III. 26.)

Zu einer neuen Gruppe von Nicotinderivaten sind wir dadurch gelangt, dass Nicotin-Py-alkyljodide mit Alkylmagnesiumsalzen in Reaktion gebracht wurden. Die Umsetzungsprodukte sind *N*-Alkyl-alkyl-dihydronicotine. Die Stellung des zweiten Alkylrestes ist noch ungewiss. Es kommen z. B. für das *N*-Methyl-methyl-dihydronicotin Formel I und II in Frage.



Die Ausbeute an diesen Verbindungen ist allerdings sehr klein. Die *N*-Alkyl-alkyl-dihydronicotine zeichnen sich durch grosse Unbeständigkeit aus. In frisch destilliertem Zustand sind sie schwach gelb, dun-

keln aber in Berührung mit Luft nach wenigen Minuten nach und zersetzen sich innerhalb einiger Stunden tiefgreifend unter Schwarzfärbung. Im zugeschmolzenen, evakuierten Glasgefäß halten sie sich dagegen anscheinend unbeschränkt. Ihre Löslichkeit in Wasser ist gering, etwas besser werden sie von Äther, leicht von Alkohol und Benzol aufgenommen.

Herr Prof. *Cloëtta* prüfte vier verschiedene N-Methyl-alkyl-dihydronicotine an Hunden, wofür wir auch hier danken möchten. Alle Präparate verursachten Lähmung des Atemzentrums und — im Gegensatz zu Nicotin — Blutdrucksenkung. Letztere ist am geringsten beim N-Methyl-äthyl-dihydronicotin, stärker bei den N-Methyl-alkyl-dihydronicotinen, deren Alkylrest Methyl, Propyl oder Butyl ist.

N-Methyl-methyl-dihydronicotin (Formel I oder II).

30 gr Nicotin-Py-jodmethylat¹⁾ werden in der Kälte in fester Form portionenweise in die ätherische Lösung von Methylmagnesiumjodid, die aus 16 gr Methyljodid und 2,6 gr Magnesium bereitet ist, eingetragen. Die ersten Anteile gehen unter geringer Wärmeentwicklung in Lösung; hierauf scheidet sich ein Öl aus. Nachdem man alle Substanz zugesetzt hat, wird die Reaktionsmasse 2 Stunden auf dem Wasserbad gekocht. Man lässt erkalten, fügt vorsichtig 50 cm³ Wasser hinzu, trennt nachher die ätherische Schicht ab, äthert den schmierigen, wässerigen Anteil noch mehrmals aus, und verdampft schliesslich die getrockneten Ätherextrakte. Dabei bleibt ein Öl zurück, dessen Menge aber 1 gr wenig übersteigt. Es muss sofort im Vakuum destilliert werden. Kp. bei 2 mm 99—100°.

Die übrigen Eigenschaften des so entstandenen N-Methyl-methyl-dihydronicotins sind in der Einleitung erwähnt.

0,00975 gr Subst. gaben	0,02696 gr CO ₂
0,009215 gr Subst. gaben	0,008460 gr H ₂ O
0,007645 gr Subst. gaben	0,975 cm ³ N ₂ (18°, 728 mm)
C ₁₂ H ₂₀ N ₂	Ber. C 75,00 H 10,42 N 14,58%
	Gef. „ 75,44 „ 10,28 „ 14,33%

N-Methyl-äthyl-dihydronicotin.

Die Darstellung dieser Verbindung erfolgt analog der vorstehend beschriebenen. Ausbeute 3 gr aus 40 gr Nicotin-Py-jodmethylat. N-Methyl-äthyl-dihydronicotin siedet unter 2 mm bei 102—103°.

0,01079 gr Subst. gaben	0,030060 gr CO ₂
0,01310 gr Subst. gaben	0,012460 gr H ₂ O
0,00580 gr Subst. gaben	0,70 cm ³ N ₂ (18°, 715 mm)
C ₁₃ H ₂₂ N ₂	C 75,65 H 10,75 N 13,59%
	„ 75,97 „ 10,65 „ 13,22%

¹⁾ B. 30, 2117 (1897).

N-Methyl-propyl-dihydronicotin.

40 gr Nicotin-Py-jodmethylat lieferten beim Umsatz mit Propylmagnesiumjodid 4 gr N-Methyl-propyl-dihydronicotin. Kp. _{1 mm} 112–113°.

0,006945 gr Subst. gaben 0,799 cm³ N₂ (18°, 722 mm)

C₁₄H₂₄N₂ Ber. N 12,73 Gef. N 12,82%

N-Methyl-butyl-dihydronicotin.

Ausbeute aus 40 gr Nicotin-Py-jodmethylat 4 gr. Kp. _{2 mm} 121–122°.

0,006455 gr Subst. gaben 0,696 cm³ N₂ (18°, 723 mm)

C₁₆H₂₆N₂ Ber. N 11,96 Gef. N 12,03%

Zürich, Chemisches Laboratorium der Universität.

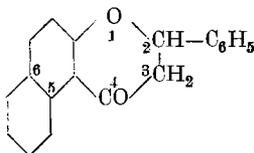
Zur Kenntnis des 1-Aceto-2-naphtols

von **J. Tambor, Gottfried Plattner** und **Clemens Zäch.**

(1. IV. 26.)

Während das 2-Aceto-1-naphtol sich mit Benzaldehyd zum 2-Benzalaceto-1-naphtol¹⁾ paaren lässt, verhält sich das 1-Aceto-2-naphtol bei der Paarung mit Benzaldehyd und dem Äthyläther des α -Naphtolaldehydes wie der Chinacetophenon-mono-äthyläther²⁾, es entsteht das

β -Naphto-flavanon (5,6-Benzolo- β -flavanon)³⁾.



1 gr 1-Aceto-2-naphtol (1 Mol.) und 0,54 gr Benzaldehyd (1 Mol.) werden in 20 cm³ Alkohol aufgelöst und mit 2 gr 50-proz. Natronlauge versetzt. Die rot gefärbte Lösung wird auf einem schwach siedenden Wasserbade 1 Stunde lang erwärmt, hierauf in mit Eis versetztes Wasser gegossen und mit Essigsäure angesäuert, um die Filtration zu beschleunigen.

Es scheidet sich ein orange gefärbter Niederschlag ab, der sich harzig zusammenballt.

¹⁾ *St. v. Kostanecki*, B. **31**, 705 (1898).

²⁾ *St. v. Kostanecki, R. Levi* und *J. Tambor*, B. **32**, 330 (1899).

³⁾ Nomenklatur: *Stelzner*, Literaturregister der organ. Chemie Bd. III, 37 (1921).

Versetzt man die alkoholische Lösung dieses Harzes mit Wasser bis zur beginnenden Trübung, so erhält man sehr schwach gelblich gefärbte, glitzernde Blättchen, die mehrmals aus demselben Lösungsmittel umkrystallisiert, weiss werden und bei 117° schmelzen.

Sie färben sich beim Betupfen mit konz. Schwefelsäure gelb, und lösen sich in dieser Säure mit rein gelber Farbe auf.

Das Kondensationsprodukt lässt sich nicht acetylieren, es liegt daher ein Flavanonderivat vor.

0,1534 gr Subst. gaben 0,4672 gr CO₂ und 0,0712 gr H₂O
 C₁₉H₁₄O₂ Ber. C 83,18 H 5,14%
 Gef. „ 83,09 „ 5,19%

Die Bromierung¹⁾ des β -Naphtho-flavanons geschah in Schwefelkohlenstofflösung. Im Sonnenlichte oder beim Erwärmen auf 30—35° tritt deutliche Bromwasserstoffentwicklung auf, und es scheidet sich ein bromhaltiger Körper ab, den zu isolieren bisher nicht gelungen ist.

Nach mehrmaligem Umkrystallisieren desselben aus Alkohol stieg der Smp. von 120° auf 148° an, und die Lösung in konz. Schwefelsäure zeigte deutlich blaue Fluorescenz; ein Fingerzeig, dass das Bromierungsprodukt nicht rein vorlag, sondern bereits den Flavankörper enthielt.

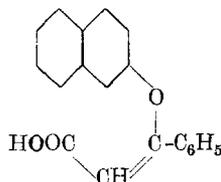
β -Naphtho-flavon.

Wir lösten das rohe Bromierungsprodukt in Alkohol auf und versetzten die heisse Lösung mit starker Natronlauge. Beim Erkalten schied sich das β -Naphtho-flavon in Nadeln aus, die mehrmals aus Alkohol umkrystallisiert, rein weiss werden und bei 164° schmelzen.

Ihre Lösung in konz. Schwefelsäure ist farblos und zeigt intensiv blaue Fluorescenz.

0,1268 gr Subst. gaben 0,3892 gr CO₂ und 0,0522 gr H₂O
 C₁₉H₁₂O₂ Ber. C 83,79 H 4,44%
 Gef. „ 83,74 „ 4,60%

Das auf diese Weise erhaltene β -Naphtho-flavon ist identisch mit dem Körper, den *Siegfried Ruhemann*²⁾ aus β -(β -Naphthoxy)-zimtsäure

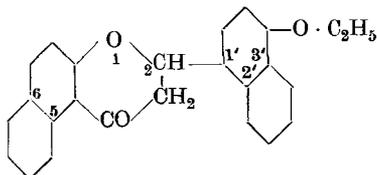


dargestellt hatte.

¹⁾ *St. v. Kostanecki, R. Levi und J. Tambor, B. 32, 330 (1899).*

²⁾ *B. 47, 121 (1914).*

4'-Äthoxy-5,6,2',3'-dibenzolo-β-flavanon.



1 gr (1 Mol.) α -Naphtholaldehyd-äthyläther und 0,9 gr (1 Mol.) 1-Aceto-2-naphthol werden in Alkohol aufgelöst und in der Siedehitze mit 2 cm³ 50-proz. Natronlauge versetzt.

Nach dem Erkalten wird die dunkelrote Lösung in Wasser gegossen, und der gelbrote Niederschlag aus Chloroform-Alkohol umkrystallisiert.

Man erhält weisse, feine Nadelchen, die in geringer Menge von roten, derben Nadeln, dem Chalkonderivate, begleitet sind. Die Trennung beider Körper gelingt durch Kochen mit Alkohol, in welchem die roten Nadeln leichter löslich sind.

Das 4'-Äthoxy-5,6,2',3'-dibenzolo-β-flavanon bildet weisse, kurze, feine Nadelchen, die bei 213° schmelzen und nicht acetylierbar sind.

Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist smaragdgrün und zeigt schöne, grüne Fluorescenz.

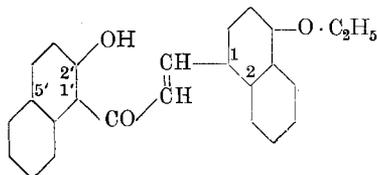
0,1858 gr Subst. gaben 0,5539 gr CO₂ und 0,0936 gr H₂O

C ₂₅ H ₂₀ O ₃	Ber. C 81,49	H 5,47%
	Gef. „ 81,33	„ 5,64%

Weder durch Bromierung, noch mit Hilfe von Phosphorpentachlorid¹⁾ konnte aus dem Flavanonkörper das entsprechende Flavon erhalten werden; es wurde stets unverändertes Ausgangsmaterial isoliert.

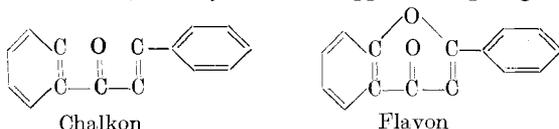
Wir werden unsere Bemühungen fortsetzen, sobald wir im Besitze von α -Naphtholaldehyd sind.

2'-Oxy-4-äthoxy-2,3,5',6'-dibenzolo-chalkon²⁾.



¹⁾ Adalbert Löwenbein, B. 57, 1516 (1924).

²⁾ Acta Phytochimica, Vol. II, 29 (1924); Yuji Shibata und Willy Nagai formulieren das Chalkon und Flavon folgendermassen, weil nach H. v. Liebig, A. 360, 128 (1908), eine organische Chromophorgruppe aus einem System von drei einfach gebundenen Atomen besteht, deren jedes eine Doppelbindung trägt.



Werden α -Naphthaldehyd-äthyläther und 1-Aceto-2-naphthol bei Ausschluss von Wasser gepaart, so entsteht vorwiegend das Chalkonderivat und nur in geringer Menge der Flavanonkörper.

1 gr (1 Mol.) α -Naphthaldehyd-äthyläther und 0,9 gr (1 Mol.) 1-Aceto-2-naphthol werden in absolutem Alkohol aufgelöst und mit 1,6 gr (4 Mol.) fein gepulvertem Ätznatron versetzt. Man erhitzt das Ganze 1 Stunde lang auf dem Wasserbade, lässt erkalten und giesst die dunkelrote Flüssigkeit in 25-proz. Salzsäure ein.

Der orange gefärbte Niederschlag wird aus Chloroform-Alkohol umkristallisiert. Man erhält lange, glänzende, ziegelrote Nadeln, die bei 144° schmelzen.

Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist smaragdgrün und zeigt schöne grüne Fluorescenz, genau wie beim Flavanonderivate.

In alkoholischem Kali löst sich das 2'-Oxy-4-äthoxy-2,3,5',6'-dibenzol-chalkon mit roter Farbe auf, in wässrigem Alkali ist es unlöslich.

0,1822 gr Subst. gaben 0,5428 gr CO_2 und 0,0912 gr H_2O

$\text{C}_{25}\text{H}_{20}\text{O}_3$	Ber. C 81,49	H 5,47%
	Gef. „ 81,27	„ 5,60%

Nach dem Verfahren von A. Löwenbein¹⁾ lässt sich dieses Chalkonderivat in das 4-Äthoxy-5,6,2',3'-dibenzol-flavanon umwandeln.

Man versetzt eine heisse, alkoholische Lösung des Chalkonderivates mit der 10-fachen Menge 1,5-proz. Natronlauge. Es scheiden sich orange gefärbte Flocken ab, die nach 4-tägigem Stehen vollständig weiss werden und mit dem Flavanonderivate identisch waren.

Wir werden die Kondensation des 1-Aceto-2-naphthols mit verschiedenen aromatischen Aldehyden ausführen und uns bemühen, auch die Flavonkörper zu erhalten.

Bern, Institut für organische Chemie.

¹⁾ B. 57, 1515 (1924).

Oxydationen mit Fluor II. Darstellung von Ammoniumpersulfat

von Fr. Fichter und Karl Humpert ¹⁾.

(3. IV. 26.)

Den ersten, vor einigen Jahren erschienenen Angaben²⁾ über die Darstellung von Kaliumpersulfat durch Einwirkung von Fluorgas auf Kaliumbisulfatlösungen lassen wir heute, nach einer vorläufigen Abklärung der untersuchten Reaktionen, einige weitere Mitteilungen folgen; die vorliegende beschäftigt sich mit der Darstellung und Analyse von Ammoniumpersulfat³⁾.

1. Einwirkung von Fluor auf gelöstes Ammoniumbisulfat.

In eine gesättigte Lösung von Ammoniumbisulfat (dargestellt durch Erhitzen von Ammoniumsulfat mit konz. Schwefelsäure und wenig Wasser⁴⁾, löslich im gleichen Gewicht Wasser) wird in einem von Aussen mit Wasser gekühlten Platintiegel Fluorgas mittelst einer Platinröhre eingeleitet bis zur Bildung von Krystallen von Ammoniumpersulfat. Die Abscheidung tritt langsamer ein als beim analogen Versuch mit Kaliumbisulfat. Während der Oxydation beobachtet man reichliche Entwicklung von ozonisiertem Sauerstoff, und die Lösung zeigt ausser den für Persulfat charakteristischen Reaktionen die Fähigkeit, eine sehr verdünnte Mangansulfatlösung in der Kälte violett zu färben⁵⁾. Das erhaltene rohe Ammoniumpersulfat wurde zwischen Filtrierpapier und dann im Vakuum getrocknet; es wies zunächst nur einen Gehalt von 82—89% $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ auf und war mit fluorhaltigen Salzen verunreinigt. Durch zweimaliges rasches Umkrystallisieren aus 60° warmem Wasser unter Kühlung mit Eis erhält man reine, von Fluorverbindungen freie, feine Krystallblättchen von Ammoniumpersulfat.

1,8697 gr Subst. verbrauchten (Abdestillieren des Ammoniaks unter Zusatz von

Devarda'scher Legierung) 16,24 cm³ n. HCl.

0,8957 gr Subst. verbrauchten 7,85 cm³ n. HCl.

0,2848 gr Subst. gaben 0,3030 gr BaSO₄

0,5828 gr Subst. gaben 0,6221 gr BaSO₄

0,2822 gr Subst. oxydierten 34,37 cm³ 0,0718-mol. = 24,68 cm³ 0,1-mol. FeSO₄-lösung.

0,2962 gr Subst. oxydierten 36,17 cm³ 0,0718-mol. = 25,97 cm³ 0,1-mol. FeSO₄-lösung.

$(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$	Ber. NH ₄ 15,81	SO ₄ 84,19	O 7,01%
	Gef. „ 15,63; 15,79	„ 84,38; 84,49	„ 6,99; 7,01%

¹⁾ Bezügl. aller Einzelheiten verweisen wir auf die handschriftliche Originaldiss. von *Karl Humpert*, Basel 1925, einzusehen in der Anstalt für Anorganische Chemie.

²⁾ *E. Brunner*, *Helv.* **3**, 818 (1920); *Fr. Fichter* und *Karl Humpert*, *Helv.* **6**, 640 (1923).

³⁾ *Schw. P.* 104 906 (16. VI. 23).

⁴⁾ Vgl. *Gmelin-Kraut-Friedheim*, *Hdb. d. anorg. Ch.* **1**, I, 660.

⁵⁾ Vgl. eine spätere Abhandlung.

Zur Bestimmung des Sulfat-ions fanden wir es vorteilhaft, das Persulfat durch Kochen mit verd. Salzsäure zu zerstören, was bedeutend rascher geht, als durch blosses Kochen mit Wasser.

2. Bestimmung von Ammoniak im Ammoniumpersulfat.

Treibt man ohne weitere Vorsichtsmassregeln Ammoniak aus Ammoniumpersulfat durch Kochen mit Natronlauge aus, so erleidet man einen erheblichen Verlust, indem das Ammoniak in der alkalischen Lösung durch das Persulfat-ion oxydiert wird. Diese Oxydation, als eindrucksvoller Vorlesungsversuch mit konzentriertem Ammoniak, Persulfat und etwas Silbernitrat längst bekannt¹⁾, verläuft auch ohne die Gegenwart eines Katalysators und verursacht unter diesen Umständen Fehlbeträge von ungefähr einem Zehntel der vorhandenen Ammoniakmenge; ein erheblicher Teil des oxydierten Ammoniaks findet sich als Nitrat in der alkalischen Lösung und wird beim Kochen mit *Devarda'scher* Legierung wieder als Ammoniak ausgetrieben. Ein gewisser Betrag aber geht stets (wohl im Wesentlichen als Stickstoff aus dem intermediär entstehenden Ammoniumnitrit²⁾ verloren. Auch ohne Zusatz von Alkali zersetzt sich bekanntlich Ammoniumpersulfatlösung beim Stehen teilweise unter Nitratbildung³⁾.

Zur Erlangung richtiger Analysenzahlen ist es darum notwendig, das Austreiben des Ammoniaks bei Gegenwart eines Reduktionsmittels vorzunehmen; die *Devarda'sche* Legierung ist nach unserer Erfahrung dazu sehr geeignet, obige Analysen sind mit diesem Hilfsmittel durchgeführt. Nach geschätzten Mitteilungen aus der Praxis hat sich dort eine der Ammoniakbestimmung vorausgehende Reduktion des Persulfats durch Kochen mit Oxalsäurelösung eingebürgert.

3. Erfahrungen mit dem Betrieb des Fluorapparates nach *Argo, Mathers, Humiston und Anderson*⁴⁾.

Die Methode beruht auf der Elektrolyse von geschmolzenem Kaliumbifluorid in einem elektrisch geheizten Graphittiegel, der als Kathode dient; die keulenförmige Anode besteht ebenfalls aus Graphit und hängt in einem durchbrochenen, als Diaphragma wirkenden Kupferrohr.

Schon *F. Meyer* und *W. Sandow*⁵⁾ wiesen darauf hin, dass die Isolierung der Anode den heikelsten Punkt im Bau und Betrieb des Fluorapparates bildet. *Joseph Simons*⁶⁾ hat an Stelle des früher dazu

¹⁾ *Hugh Marshall*, C. 1901, I. 559.

²⁾ Beim *Marshall'schen* Vorlesungsversuch wird durch den grossen Ueberschuss von Ammoniak die Nitritstufe festgehalten (vgl. *G. Oesterheld*, Z. anorg. Ch. 86, 105 (1914)) und dadurch eine lebhaft Stickstoffentwicklung veranlasst,

³⁾ *F. P.* und *W. D. Treadwell*, Qual. Analyse, 13. Aufl., S. 403 (1923).

⁴⁾ J. phys. Chem. 23, 348 (1919); Tr. Am. Electrochem. Soc. 35, 341; 36, 207 (1919).

⁵⁾ B. 54, 759 (1821).

⁶⁾ Am. Soc. 46, 2175 (1924).

verwendeten Flusspatplättchens (statt Flusspat eignet sich übrigens noch besser der weniger spaltbare Kryolith) eine Isolierung aus Portlandzement hergestellt; eine derartige Konstruktion hat sich auch bei uns sehr gut gehalten. Der oberste Teil des kupfernen Diaphragmarohrs wird mit einem Zementklotz ausgegossen, durch dessen Mitte eine ausgesparte Bohrung für den Stiel des Anodenhalters führt. Um die durch verschiedene Ausdehnungskoeffizienten bedingte Loslösung des Zements von Kupferrohr beim wiederholten Erwärmen zu vermeiden, legt man aussen um das Kupferrohr einen soliden schmiedeisernen Ring, der warm aufgezogen wird. Das lästige Durchsickern der Schmelze durch den Boden des Graphittiegels mit seinen unangenehmen Folgen lässt sich unschädlich machen, indem der Graphittiegel in einem 2 mm starken Kupfertiegel mit geschweisstem und gehämmertem Boden mit Hilfe eines dünnen Breis aus Portlandzement eingedichtet wird. Dieser Kupfertiegel passt seinerseits ohne grossen Spielraum in den ebenfalls aus 2 mm starkem Kupferblech angefertigten Innenraum (Heizmantel) des elektrischen Ofens. Das Hinaufkriechen der Salzschnmelze in der Tiegelwand wurde dadurch vermieden, dass der Graphittiegel samt seinem Kupferüberzug höher gebaut wurde und 80 mm über den Heizmantel herausragte; in diesem obersten Rand wurde die Schmelztemperatur des Kaliumfluorids nicht mehr erreicht. Ausserdem besaßen sowohl der Kupferüberzug des Graphittiegels als der kupferne Heizmantel 20 mm breite horizontale Ränder, die das Herunterfallen ausgeblühten Salzes verhinderten und den tiefer liegenden Teilen des Apparates Schutz gewährten. Diese Methode der Fluordarstellung wird an Bequemlichkeit und Leistungsfähigkeit übertroffen von einem kürzlich veröffentlichten Verfahren von *P. Lebeau* und *A. Damiens*¹⁾, dem sie vielleicht weichen muss; uns hat sie einstweilen vorzügliche Dienste geleistet, die Verunreinigung des erhaltenen Fluors mit Fluorwasserstoff und Kohlenstofftetrafluorid störten wenig.

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, März 1926.

¹⁾ C. r. **181**, 917 (1925).

Ein Beitrag zur analytischen Bestimmung des Fluorions

(2. Mitteilung)

von **W. D. Treadwell** und **A. Köhl**.

(20. III. 26.)

Für die Fällung und gravimetrische Bestimmung des Fluorions stehen nur einige mässig schwerlösliche Salze zur Verfügung, die für die Analyse zum Teil recht unangenehme Eigenschaften besitzen. Über die Löslichkeit der in Betracht kommenden Salze in Wasser von Zimmertemperatur orientiert die folgende Tabelle:

Tabelle 1

Salz	Millimole pro Liter	gr Salz pro Liter	Beobachter
CaF ₂	0,26	0,016	<i>Kohlrausch</i>
SrF ₂	0,93	0,117	„
BaF ₂	9,3	1,63	„
MgF ₂	1,4	0,076	„
PbF ₂	5,5	1,2	„
PbFCl	1,24	0,325	<i>Starck</i>
Na ₃ AlF ₆	1,86	0,41	<i>A. Köhl</i>
K ₃ AlF ₆	4,9	1,25	„

Bei der qualitativen Prüfung der Empfindlichkeit des Fluorionnachweises durch Fällung mit überschüssigem Erdalkalium fanden wir, dass die *Empfindlichkeitsgrenzen die oben angegebenen Sättigungskonzentrationen in keinem Fall erreichen.*

Tabelle 2

Fällungsmittel	Konzentration der Fluoridlösung	Verhalten in der Kälte	Verhalten nach dem Aufkochen
n. BaCl ₂	0,1-n.	krystalline Fällung	krystalline Fällung
„	0,05-n.	Lösung klar	„ „
„	0,02-n.	„ „	schwache Trübung
„	0,01-n.	„ „	Lösung klar
n. SrCl ₂	0,05-n.	gelatinöse Fällung	gelatinöse Fällung
„	0,02-n.	Lösung klar	Trübung
„	0,01-n.	„ „	schwache Trübung
„	0,005-n.	„ „	Lösung klar
n. CaCl ₂	0,01-n.	milchig trüb	milchig trüb
„	0,002-n.	Lösung klar	schwache Trübung
„	0,001-n.	„ „	Lösung klar

Diese Erscheinung steht im Gegensatz zum Verhalten von schwerlöslichen Salzen einwertiger Ionen wie z. B. Silberchlorid. Bei diesen Salzen lässt sich bekanntlich durch einen Überschuss des einen Ions die Löslichkeit des andern soweit vermindern, dass die qualitative Empfindlichkeit der Reaktion grösser wird, als der Löslichkeit des ausfallenden Salzes in reinem Wasser entspricht.

Für das abweichende Verhalten der Erdalkalifluoride kommen zwei Ursachen in Betracht: Zunächst die Bildung kolloidaler Lösungen. Der meist schleimig fallende Niederschlag von Calciumfluorid kann nämlich nach den Beobachtungen von *E. Paternò* und *E. Mazzucchelli*¹⁾ in typisch kolloidaler Lösung erhalten werden, wenn man z. B. eine ca. $\frac{1}{15}$ -molare Alkalifluoridlösung mit einer ebenso konzentrierten Calcium-chlorid- oder -nitratlösung fällt. Die feine Zerteilung des Niederschlages bedingt dann eine Erhöhung der Löslichkeit. Beim Strontium- und vollends beim Bariumfluorid ist die Neigung zur Bildung von kolloidalen Lösungen wesentlich geringer.

Andererseits ist nach der Theorie der totalen Dissoziation²⁾ eine wesentliche Verminderung der Löslichkeit eines Salzes vom Typus des Calciumfluorids durch Zusatz von einem Überschuss des fällenden Kations nicht zu erwarten, indem die fällende Wirkung sehr bald kompensiert wird durch die Verminderung der Ionenaktivität in der Lösung. Es soll nun versucht werden, die Grössenordnung der genannten beiden Effekte zu bestimmen.

1. Abschätzung der Löslichkeitserhöhung infolge der kolloidalen Zerteilung.

Zu dem Zweck stellen wir uns eine Fällung von ultramikronischen, würfelförmigen Kryställchen vor, welche die Dichte und Oberflächenspannung der entsprechenden Makrokrystalle besitzen sollen. Jedes Elementarkryställchen soll praktisch mit seiner ganzen Oberfläche Kontakt mit der Lösung haben, so dass sich seine aktive Oberfläche mit dem Radius der umschriebenen Kugel ausdrücken lässt durch die Gleichung:

$$O = 8 r^2 \quad 1)$$

Wir bestimmen nun nach der Methode von *W. Thomson* die Änderung der Oberflächenenergie eines Teilchens, wenn davon die Menge dm gleichmässig abgelöst und an einem ähnlichen Krystall vom n -fachen Durchmesser niedergeschlagen wird. Die Kryställchen wollen wir uns würfelförmig denken und ihre Grösse gemessen durch die Radien r respektive r' der umschriebenen Kugeln, wobei $r' = n \cdot r$ sei. Bezeichnet ferner γ die Grenzflächenspannung der Kryställchen in der Lösung, s das spezifische Gewicht und k einen dimensionslosen

¹⁾ Atti R. Acad. [5] 12, 420, 520 (1903); C. 1904, I, 428, 496.

²⁾ *P. Debye* und *E. Hückel*, Physik. Z. 24, 185 (1923).

Faktor, der für würfelförmige Teilchen leicht zu 3,46 bestimmt werden kann¹⁾, so erhält man

$$dA = \gamma \cdot dO = \frac{3,46 \cdot \gamma}{s} \left(\frac{1}{r} - \frac{1}{r'} \right) \quad 2)$$

Die Teilchen mit den Radien r respektive r' sollen die hydrosolen und hydrogelen Partikeln des Niederschlages darstellen. Wenn wir uns die letztern mit zehnmal grösserem Radius vorstellen, so verkleinert sich damit unser Zahlenfaktor auf $0,9 \cdot k = 3,1$. Die grössere Oberflächenenergie der kolloiddispersen Teilchen bedingt eine entsprechend grössere Löslichkeit derselben. Diese Differenz als osmotische Arbeit der Ionen des Erdalkalifluorids ausgedrückt und mit 3) verglichen, ergibt, wenn wir mit totaler Dissoziation in 3 Ionen rechnen und deren gegenseitige elektrische Beeinflussung vernachlässigen:

$$\frac{3,1 \cdot \gamma}{s \cdot r} = \frac{3 RT}{M} \ln \frac{c'}{c} \quad 3)$$

Eine beträchtliche Fälschung des Resultats ist durch diese Vereinfachungen nicht zu befürchten.

Indem wir folgende Zahlenwerte einsetzen: $R = 0,832 \cdot 10^8$ (erg/T); $T = 298$; $r = 10^{-6}$ cm; $s = 3,15$; $M = 1$ Mol $\text{CaF}_2 = 78$ und γ zu 150 dyn/cm schätzen, so folgt für das Verhältnis der Löslichkeit der hydrosolen und hydrogelen Teilchen

$$\frac{c'}{c} = 2,2$$

Eine geringe Löslichkeitserhöhung setzt also bereits schon die Bildung kleinster Kolloidteilchen voraus. Am ehesten ist die Bildung so kleiner Teilchen bei der Fällung des Calciumfluorids zu erwarten, weil bei diesem Erdalkali die Fällung unter grösster Übersättigung der Lösung erfolgen kann. Ausserdem mag auch der Umstand, dass Calciumion bei weitem das stärkst hydratisierte Kation der Reihe ist, die Bildung eines kolloiden Fluorids begünstigen.

Die obige Löslichkeitsvermehrung, welche nur durch die Oberflächenentwicklung des kolloiddispersen Niederschlages bedingt ist, stellt offenbar einen untern Grenzwert dar.

2. Verminderung der Löslichkeit eines Erdalkalifluorids durch einen Überschuss des fällenden Kations.

Unter Berücksichtigung eines mittleren Aktivitätskoeffizienten f der gelösten Ionen schreiben wir das Löslichkeitsprodukt L eines Erdalkalifluorids MF_2 in der Form

$$(M^r)(F^f)^2 \cdot f^3 = L \quad 4)$$

¹⁾ Die Oberflächenänderung, die dem Massenelement dm entspricht, erhält man wie folgt:

$$O = 8r^2; \quad dO = 16 \cdot r \cdot dr; \quad m = \frac{8 \cdot r^3}{3 \sqrt{3}} \cdot s; \quad dm = \frac{8 \cdot r^2}{\sqrt{3}} \cdot s \cdot dr$$

$$\text{womit dann } dO = \frac{2\sqrt{3}}{r \cdot s} \cdot dm = \frac{3,46}{r \cdot s} \cdot dm$$

wobei f nach der Theorie der totalen Dissoziation von *Debye* und *Hückel*¹⁾ für ein dreioniges Salz als Funktion der totalen Ionenkonzentration in der Lösung bei Zimmertemperatur gegeben ist durch

$$\log f = - 2 \cdot 0,357 \sqrt{\Sigma c \nu^2} \quad 5)$$

In dieser Gleichung bedeutet $\Sigma c \nu^2$ die Summe der Produkte aller in der Lösung vorhandenen Ionenkonzentrationen mit dem Quadrat ihrer Wertigkeit. Aus 4) ergibt sich die Konzentration der Fluorionen in der Lösung zu

$$(F') = \sqrt{\frac{L}{(M'') \cdot f_0^3}} \quad 6)$$

Bezeichnet $(F')_0$ die Konzentration des Fluorions in reiner Erdalkali-fluoridlösung und (F') den entsprechenden Wert in der mit Erdalkali-chlorid versetzten Lösung, so ist das Verhältnis der beiden Fluor-konzentrationen

$$\frac{(F')_0}{(F')} = \sqrt{\frac{(M'') \cdot f^3}{(M'')_0 \cdot f_0^3}} \quad 7)$$

Nach Gleichung 6) lässt sich die Fluorionkonzentration durch einen Zusatz von Erdalkalichlorid so lange vermindern, als dadurch das Produkt $(M'') \cdot f^3$ vergrößert wird. Da aber der Aktivitätskoeffizient f , der die gegenseitige elektrische Beeinflussung der Ionen misst, mit steigender Konzentration des Fremdsalzes nach 5) ziemlich rasch abnimmt, lässt sich für die Wirkung des überschüssigen Erdalkali-chlorids eine bestimmte optimale Konzentration voraussehen. Beim Überschreiten dieser Konzentration wird der Einfluss des abnehmenden Aktivitätskoeffizienten überwiegen, so dass nunmehr vom Überschuss des Fällungsmittels eine lösende Wirkung auf den Niederschlag ausgeübt wird. Um die optimale Fällungskonzentration zu bestimmen, berechnen wir das Maximum von $\log (M'') \cdot f^3 = X$. Indem wir $\log f$ durch seinen Wert aus Gleichung 5) ersetzen und $dX/d(M'') = 0$ bilden, kommt

$$X = - 6 \sqrt{6} \cdot 0,357 \sqrt{(M'')} + \log (M'') \quad 8)$$

woraus
$$\frac{dX}{d(M'')} = - 5,25 \cdot \frac{1}{2 \sqrt{(M'')}} + \frac{\log l}{(M'')} = 0$$

und
$$(M'') = \left(\frac{2 \log l}{5,25} \right)^2 = 0,027 \quad 9)$$

Die optimale Fällung des Fluorions ist somit schon bei einem Überschuss des Erdalkalions von 0,027 Molen pro Liter erreicht. Nur Calcium- und Strontiumfluorid sind nun hinreichend schwerlöslich, um durch obigen Überschuss des Fällungsmittels eine nennenswerte Löslichkeitsverminderung zu erfahren.

In der folgenden Tabelle findet sich der Einfluss berechnet, den ein Überschuss von Calcium- respektive Strontiumchlorid nach der Gleichung 7) und 5) auf die Löslichkeit des Fluorions ausübt.

¹⁾ Physik. Z. **24**, 185 (1923).

Tabelle 3

Molarität des Calciumchlorids bzw. Strontiumchlorids	¹⁾ 0,00026	0,026	0,028	0,030	0,040	0,100
f	0,937	0,523	0,511	0,496	0,447	0,279
$(M'') \cdot f$	$243 \cdot 10^{-4}$	$136 \cdot 10^{-2}$	$143 \cdot 10^{-2}$	$149 \cdot 10^{-2}$	$179 \cdot 10^{-2}$	$279 \cdot 10^{-2}$
$(M'') \cdot f^3$	$214 \cdot 10^{-4}$ (CaF ₂)	$371 \cdot 10^{-4}$	$373 \cdot 10^{-4}$	$366 \cdot 10^{-4}$	$357 \cdot 10^{-4}$	$218 \cdot 10^{-4}$
$\frac{(F')_0}{(F')}$, (CaF ₂)		4,1	4,2	4,1	4,1	3,2
	²⁾ $6.30 \cdot 10^{-4}$ (SrF ₂)	—	—	—	—	—
$\frac{(F')_0}{(F')}$, (SrF ₂)	—	2,42	2,43	2,41	2,38	1,86

Nach der obigen Tabelle lässt sich die Löslichkeit von Calciumfluorid durch einen Überschuss von Calciumchlorid im besten Fall auf den vierten Teil seines normalen Wertes herabdrücken. Diesem Effekt steht etwa eine Verdoppelung der Löslichkeit durch kolloidale Fällung des Niederschlages gegenüber. Beim Strontium- und vollends beim Bariumfluorid bleibt die Löslichkeitsverminderung, die ein Überschuss des Kations bewirken kann, um die Hälfte, respektive etwa ein Drittel kleiner als beim Calciumfluorid. Dafür ist bei jenen Salzen die Neigung zur Kolloidbildung vermindert. Bedenkt man ferner, dass bei der Erzeugung von gallertigen Fällungen aus verdünnter Lösung diese oft lange Zeit etwas übersättigt bleiben, so dürfen die Empfindlichkeitsproben von Tabelle 2 als den Löslichkeitsverhältnissen entsprechend angesehen werden. Sofern die Proben aufgeköcht werden, ist nicht zu befürchten, dass grössere Mengen von Erdalkalifluorid kolloidal gelöst bleiben.

Die quantitative Bestimmung des Fluorions wird vor allem durch die gallertige Natur des Niederschlages erschwert, zumal wenn es sich um die Bestimmung kleiner Mengen handelt. Nun lässt sich bekanntlich die Filtrierbarkeit des Niederschlages nach der Methode von *Rose* dadurch verbessern, dass man ihn gemeinschaftlich mit Calciumcarbonat erzeugt. Aus dem gewaschenen Niederschlag wird dann das Calciumcarbonat durch Digestion mit verdünnter Essigsäure entfernt. Bei dieser Operation darf nicht ausser acht gelassen werden, dass die Löslichkeit von Calciumfluorid in Essigsäure rasch ansteigt infolge der geringen Stärke der Flussäure³⁾.

¹⁾ Diese Kolonne bezieht sich auf eine gesättigte Lösung von Calciumfluorid ohne Zusatz.

²⁾ Gesättigte reine Strontiumfluoridlösung.

³⁾ Z. anal. Ch. **43**, 469 (1903); Helv. **8**, 289 (1925).

Es hat sich jedoch gezeigt, dass die Mitfällung von Calciumcarbonat keine sichere Gewähr für eine befriedigende Filtrierbarkeit bietet. Es sind daher noch andere Vorschläge zur Verbesserung der Filtrierbarkeit gemacht worden. Die Mitfällung von Calciumoxalat, die *Starck*¹⁾ vorgeschlagen hat, besitzt indessen nach den Versuchen von *Adolph*²⁾ und unseren eigenen keinen besonderen Vorteil.

Herzfeld zieht es vor, den reinen Calciumfluoridniederschlag zu erzeugen. Zur Trennung von der Lösung zentrifugiert er so lange, bis die Lösung klar und ohne Verlust vom Niederschlag abgegossen werden kann. Hierauf wird mit der Waschflüssigkeit aufgewirbelt und dann von neuem zentrifugiert usw., bis die gewünschte Reinigung erzielt ist.

Für die Bestimmung von grösseren Fluoridmengen ist die Fällung als Bleichlorofluorid $PbClF$ nach *Starck*³⁾ wegen der guten Filtrierbarkeit des krystallinisch fallenden Niederschlages besonders geeignet. Bei der Bestimmung von sehr kleinen Fluormengen dürfte jedoch die merkliche Löslichkeit des Niederschlages von 1,24 Millimolen pro Liter hinderlich werden.

Die Fällung des Fluorions als gelatinöses Thoriumfluorid scheint keine Vorteile gegenüber der Calciumfluoridmethode zu besitzen⁴⁾. Die von *Gooch* angeführte Empfindlichkeit der Thoriumreaktion von 0,1 gr F pro Liter erscheint für die Bestimmung kleiner Mengen nicht ausreichend. Ausserdem ist der Niederschlag im Überschuss des Fällungsmittels etwas löslich.

Wesentlich empfindlicher ist die Fällung des Fluorions mit Lanthanacetat nach *Meyer*⁵⁾, wobei ein mit okkludiertem Lanthanacetat verunreinigtes Lanthanfluorid als weisser, flockiger Niederschlag gefällt wird. Die Reaktion ist noch wesentlich empfindlicher als die Calciumfluoridfällung, wie folgende Versuche zeigen.

Normalität der Fluoridlösung	Verhalten in der Kälte	Verhalten beim Erhitzen
$2 \cdot 10^{-3}$	flockiger Niederschlag	flockiger Niederschlag
10^{-3}	schwache Trübung	deutlich geflockt
$0,5 \cdot 10^{-3}$	Lösung klar	schwache Trübung
$0,25 \cdot 10^{-3}$	Lösung klar	Lösung klar

Die verwendeten Fluoridlösungen wurden jeweils normal an Essigsäure gemacht. Durch diesen Zusatz wird die Flockung des Niederschlages begünstigt und dadurch die Erkennung der Trübungen erleichtert. Nach unsern Versuchen eignet sich die Fällung mit Lanthan-

¹⁾ Z. anal. Ch. **51**, 14 (1912).

²⁾ Am. Soc. **37**, 2500 (1915).

³⁾ Z. anorg. Ch. **70**, 173 (1911).

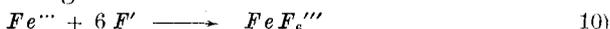
⁴⁾ *Gooch*, Am. Soc. **45**, 370 (1918); *Dinwiddie*, Z. anal. Ch. **61**, 471 (1922); *Adolph*, Z. anorg. Ch. **70**, 173 (1911).

⁵⁾ Z. angew. Ch. **37**, 390 (1924).

acetat besonders zur Anreicherung des Fluorions aus verdünnten Lösungen.

Die Löslichkeit der leicht krystallinisch erhältlichen Salze Na_3AlF_6 und K_3AlF_6 fand *A. Köhl* bei Zimmertemperatur zu 1,86, respektive 4,9 Millimole pro Liter. Die Kryolithfällung scheint sich indessen nach unseren orientierenden Versuchen nicht für die quantitative Bestimmung des Fluorions zu eignen. Durch diesen Sachverhalt gewinnen die massanalytischen Methoden zur Bestimmung des Fluorions, welche auf der Bildung von Komplexionen beruhen, vermehrte Bedeutung.

Der wichtigste Schritt in dieser Richtung stammt von *A. Greeff*¹⁾, welcher die Komplexbildung



für die Titration des Fluorions verwertete. Zur Erkennung des Endpunktes setzt er Kaliumrhodanid zu, welches die ersten Tropfen überschüssigen Ferrisalzes durch die Bildung des roten Ferrirhodanids anzeigt. *A. Greeff* empfiehlt folgende Ausführung der Titration: Die gegen Phenolphthalein neutrale Fluoridlösung, welche etwa 0,5 gr Substanz enthalten soll, wird in einem Erlenmeyerkolben in 25 cm³ Wasser gelöst und dann mit 20 gr Natriumchlorid versetzt. Nun werden 5 cm³ Indikator (100 gr KCNS in 500 cm³ H₂O) zugesetzt und mit 0,04-m. FeCl₃ zunächst auf schwach gelb titriert. Hierauf wird noch 10 cm³ Alkohol und 10 cm³ Äther zugefügt, die Lösung tüchtig gemischt und dann weiter titriert, bis die obenauf schwimmende Äther-Alkoholschicht bleibend rot erscheint. Da je 1 Fe^{'''}, 6 F' entspricht, so werden von 100 cm³ 0,04-m. FeCl₃ 1,008 gr NaF angezeigt.

In zahlreichen Versuchen prüften wir die Genauigkeit des Endpunktes und fanden, dass derselbe unscharf ist infolge der Umkehrbarkeit von



Um den Einfluss der Konzentration des Indikators zu demonstrieren, bestimmten wir die Menge 0,033-m. FeCl₃, die zu einer gegebenen Menge von 0,1-n. NaF-Lösung bei variiertem Indikatormenge zugesetzt werden musste, um bleibende schwache Rotfärbung zu erzielen. Wie aus folgender Tabelle leicht zu ersehen ist, sinkt der Verbrauch an Ferrichlorid proportional mit der Menge des angewandten Indikators.

Angewandte Fluoridlösung	10 cm ³ 0,1-n. NaF, gesättigt mit NaCl + 5 cm ³ Alkohol + 10 cm ³ Äther					
Menge des Indikators ²⁾ (NH ₄ CNS)	0,3	1	2	3	5	10
cm ³ 0,05-m. FeCl ₃	3,12	3,08	3,04	3,00	2,92	2,70

¹⁾ B. 46, 2511 (1913).

²⁾ Lösung von 100 gr in 500 cm³ Wasser.

Bei den obigen Versuchen ist der Einfluss noch nicht sehr beträchtlich; es ist $\Delta(Fe^{+++})/\Delta(CNS') = 0,04$. Bei weiterer Verdünnung nimmt der Fehler dann aber rasch zu.

Angewandte Fluoridlösung	2 cm ³ 0,2-n. NaF, gesättigt mit NaCl + 3 cm ³ Alkohol + 2 cm ³ Äther					
Menge des Indikators (NH ₄ CNS)	0,1	0,4	1	2	3	5
cm ³ 0,03-m. FeCl ₃	2,30	2,28	2,24	1,90	1,70	1,38

Die Sättigung der Lösung mit Natriumchlorid vermindert die Löslichkeit des Eisenkryoliths, wie die folgenden Bestimmungen von *A. Köhl* zeigen,

Löslichkeit von Na ₃ FeF ₆	in Wasser von ca. 18°	10,64 · 10 ⁻³ Mole/L
	in gesättigter NaCl-Lösung von ca. 18° C	2,72 · 10 ⁻³ Mole/L
Löslichkeit von K ₃ FeF ₆	in Wasser von ca. 18° C	35,3 · 10 ⁻³ Mole/L
	in gesättigter KCl-Lösung von ca. 18° C	6,93 · 10 ⁻³ Mol/L

und verbessert dadurch die Schärfe des Endpunktes.

Aus *Greiff's* Angaben ist der Einfluss des Alkohols auf den Endpunkt der Titration nicht näher ersichtlich. Die massgebende Rolle, die ihm zukommt, zeigt die folgende Versuchsreihe:

Angewandte Fluoridlösung	10 cm ³ 0,1-m. NaF, gesättigt mit NaCl + 5 cm ³ Äther + 0,4 cm ³ NH ₄ CNS					
Zusatz von Alkohol	—	1	2	5	10	20
0,05-m. FeCl ₃ verbraucht	2,8	2,82	2,94	3,00	3,08	3,3

Um den Sollwert von 3,10 zu erreichen, ist danach die Verdünnung der wässrigen Lösung mit Alkohol auf das doppelte erforderlich. In dem letzten Versuch mit 20 cm³ Alkohol verschwand die Phasengrenze. Dadurch wurde die Beobachtung des Endpunktes erschwert und infolgedessen etwas übertitriert. Ein so grosser Alkoholzusatz ist also zu vermeiden. Der Vorschlag von *Berl*, an Stelle des Äthylalkohols Amylalkohol zu verwenden, scheint uns keinen Vorteil zu bieten.

Die Variation des Ätherzusatzes ergab keinen Einfluss auf den Endpunkt der Titration. Man begnügt sich am besten mit einer Ätherphase, die sich eben deutlich von der wässrigen abhebt.

Zu weitgehende Verdünnung der Lösung bedingt wohl infolge der Hydrolyse einen vorzeitigen Endpunkt, wie die folgenden Versuche zeigen.

8,4 mgr NaF angew. in Form von	2 cm ³ 0,1-n. Lösung	20 cm ³ 0,01-n. Lösung	60 cm ³ 0,0033-n. Lösung
FeCl ₃ verbraucht	0,50 (Sollwert)	0,37	0,30

Wesentlich anschaulicher noch lässt sich der Einfluss der einzelnen Zusätze durch Aufnahme der elektrometrischen Titrationskurven demonstrieren. Vergl. die Kurven von Fig. 1, Seite 481.

Unsere Versuche führen zu einer Arbeitsvorschrift, die mit derjenigen von *A. Greeff* sehr nahe übereinstimmt: die möglichst konzentrierte, neutrale Fluoridlösung wird mit einem gleichen Volumen Alkohol versetzt, dann mit Natriumchlorid gesättigt und soviel Äther zugegeben, dass sich die Ätherphase deutlich vom Wasser abhebt. Zur Titration von Fluorionmengen bis zu 20 mgr fügt man weniger als 1 cm³ des *Greeff'schen* Indikators (1 gr KCNS oder NH₄CNS in 5 cm³ Wasser) zu. Innerhalb dieser Grenze bemisst man die Dosis einigermassen nach der zu erwartenden Fluoridmenge. Bei Verwendung eines Flüssigkeitsvolumens von wenigen cm³ ist die Titration von 1 mgr Fluorion noch möglich.

In einer frühern Mitteilung¹⁾ hatten wir gezeigt, dass die Komplexbildung nach der Gleichung



auch elektrometrisch verfolgt werden kann, wobei eine Platinsonde, die als Ferro-ferrielektrode arbeitet, den Endpunkt anzeigt. Gegenüber den gravimetrischen Bestimmungen hat die Titration neben grösserer Empfindlichkeit noch den Vorteil, dass die Bildung des FeF₆'''-Komplexes einen sehr typischen Identitätsnachweis des Fluorions darstellt.

In Ergänzung zu der früheren Mitteilung soll im folgenden die Arbeitsweise der Indikatorelektrode näher betrachtet werden. Versetzt man eine neutrale Fluoridlösung, welche eine Spur Ferrosalz enthält, mit einer neutralen Ferrichloridlösung, so zeigt eine in die Lösung tauchende Platinsonde mit dem ersten Tropfen überschüssigen Ferri-ions einen Potentialsprung von etlichen Centivolt nach der posi-

¹⁾ Helv. **8**, 500 (1925).

tiven Seite, weil an diesem Punkt die Konzentration der aktiven Ferri-ionen eine plötzliche relative Vergrößerung erfährt. Wesentlich ist dabei, dass der Endpunkt von der Konzentration der anwesenden Ferro-ionen unabhängig ist. Es bildet sich demnach kein Ferrofluoridkomplex. Schon früher hat *R. Peters*¹⁾ durch Potential- und Leitfähigkeitsmessungen gezeigt, dass die Bildung eines Ferrofluoridkomplexes in verdünnter Lösung nicht nachweisbar ist. Wir führten eine Nachprüfung in der Weise aus, dass wir die Löslichkeit von Ferrohydroxyd in Ammoniak-Ammoniumchloridlösungen von konstanter Alkalität bestimmten bei Gegenwart verschiedener Mengen von Alkali-fluorid.

Zu einer Mischung von 100 cm³ 1-n. NH₄Cl + 20 cm³ 1-n. NH₃ wurden aus einer Bürette gemessene Mengen von 0,5 · 10⁻³-n. Ferro-sulfat-Lösung zugefügt und dann mit luftfreiem Wasser auf 200 cm³ aufgefüllt. Nach dem Absitzen des gebildeten Ferrohydroxydnieder-schlages wurde das in Lösung verbliebene Ferro-ion mit 10⁻³-n. Per-manganatlösung titriert. Für die Löslichkeit des Ferrohydroxyds wurden auf diese Weise folgende Werte gefunden.

1. Pufferlösung ohne Zusatz	3,0 · 10 ⁻⁴ Mole/Liter
2. „ 0,1-n. an NaF	3,2 · 10 ⁻⁴ „
3. „ 1,0-n. an NaF	3,9 · 10 ⁻⁴ „

Diese Ergebnisse zeigen, dass sich in der Tat kein Ferrofluoridkomplex bildet.

Den Aktivitätskoeffizienten in unserem Puffer wird man durch Vergleich mit einer 0,5-n. NaCl-Lösung angenähert bestimmen können. Indem wir so mit $f = 0,53$ rechnen, ergibt sich für die Alkalität $f \cdot (\text{OH}')$ des Puffers der Wert

$$f(\text{OH}') = \frac{K \cdot (\text{NH}_3)}{(\text{NH}_4^+) \cdot f} = \frac{1,8 \cdot 10^{-5} \cdot 0,1}{0,5 \cdot 0,53} = 0,68 \cdot 10^{-5} \quad 11)$$

Daraus folgt weiter für das Löslichkeitsprodukt L des Ferrohydroxyds

$$L = (\text{Fe}) \cdot f \cdot (\text{OH}')^2 \cdot f^2 = 3 \cdot 10^{-4} \cdot 0,53 \cdot (0,68 \cdot 10^{-5})^2 = 0,74 \cdot 10^{-14} \quad 13)$$

während *E. Müller*²⁾ aus potentiometrischen Messungen $1,64 \cdot 10^{-14}$ gefunden hat. Unser Ferrohydroxyd besass somit die normale Löslichkeit. Es folgt daraus, dass die Indikatorelektrode bei der Fluorion-titration nur durch die Änderungen der Ferri-ionen betätigt wird; *sie arbeitet somit unter den günstigsten Bedingungen*. Ausserdem ist auch die Lage des Ferro-ferripotentials hinreichend positiv, um nicht zu empfindlich gegen oxydative Einflüsse, z. B. gegen den Luftsauerstoff zu sein.

Eine Potentialverschiebung bis zu äusserst unedeln Werten beobachteten wir an Vanadin(2)salz bei reichlichem Zusatz von Fluor-

¹⁾ Z. physikal. Ch. **26**, 193 (1898).

²⁾ Z. El. Ch. **14**, 76 (1908).

ion, wodurch vorhandene V^{5+} -Ionen komplex gebunden wurden. In Cadmiumsulfat erzeugte die Lösung sofort eine Fällung von metallischem Cadmium. Die Vanadinelektrode eignet sich wegen ihrer Unbeständigkeit ebensowenig wie die entsprechende Chromelektrode als Indikator bei der Fluoriontitration. Unter den Metallsalzen, die ein- und dreiwertige Kationen bilden, scheint kein brauchbarer Fluorionindikator vorhanden zu sein.

Das Anion FeF_6^{3-} ist gegen Säure und Alkalien sehr empfindlich. Schon beim Umschlagspunkt des Methylorange, $p_H = 3,6$, beginnt der Zerfall nach



während andererseits schon schwache Basen, wie Ammoniak, Ferrihydroxyd respektive basisches Fluorid fällen.

Man erkennt daraus die Notwendigkeit, die Titration in einem Aciditätsbereich von $p_H = 4-5$ auszuführen.

Um gute Titrationskurven zu erhalten, ist eine dauernde Rührung der Lösung wesentlich. Am besten geschieht dies durch Einleiten von Kohlendioxyd. Auf diese Weise wird in einer anfänglich neutralen Lösung sehr rasch die optimale Acidität für die Titration hergestellt; andererseits schützt das Kohlendioxyd die Potentialsonde vor der Oxydation durch Luftsauerstoff.

Die Wirkung des Alkoholzusatzes ist aus Fig. 1 ersichtlich. Danach tritt der steilste Abfall der Titrationskurven bei einem Alkoholzusatz von 50—66% ein, in Übereinstimmung mit dem Befund bei der Titration mit dem Rhodan-ion-indikator nach *Greeff*. Durch einen noch grössern Alkoholzusatz werden die Kurven wieder flacher, zum Teil wohl wegen der verminderten Reaktionsgeschwindigkeit der Sonde.

Einige weitere Titrationsbeispiele mit 50-proz. alkoholischer und mit Natriumchlorid gesättigter Lösung, welche die Empfindlichkeit des Endpunktes demonstrieren, sind in den Figuren 2 und 3 zusammengestellt. Bei Verwendung einer Mikrobürette, die noch $0,01 \text{ cm}^3$ abzulesen erlaubt und einem Volumen der Fluoridlösung von wenigen cm^3 , lässt sich 1 mgr Fluor noch gut auf 0,05 mgr bestimmen durch Titration mit 0,033-m. $FeCl_3$ -Lösung. Unter denselben Versuchsbedingungen ist die Anwesenheit von 0,1 mgr Fluorion aus dem Verlauf der Titrationskurve noch sicher zu erkennen. 0,02-n. Fluoridlösungen geben im allgemeinen noch gut brauchbare Titrationskurven, 0,01-n. Lösungen hingegen nicht mehr. Mit der Verdünnung der Eisenlösung empfiehlt es sich, nicht über 0,033-m. hinauszugehen. Bis zu dieser Konzentration herab wird die Hydrolyse noch nicht störend, sofern die Lösung aus analysenreinem Ferrichlorid-hexahydrat, $FeCl_3 + 6H_2O$ hergestellt wird. Eine solche Lösung zeigte nach 3 Wochen noch keine Änderung ihres Titers gegen analysenreines Ammoniumfluorid.

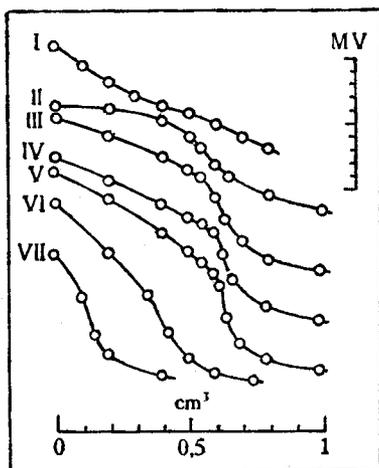


Fig. 1

1 cm³ 0,2-n. NH₄F titriert mit FeCl₃ unter Verwendung einer Mikrobürette.

I	ohne Alkohol, ohne NaCl	—	cm ³
II	„ „ mit	0,58	cm ³
III	33% „ „	0,635	„
IV	50% „ „	0,63	„
V	66% „ „	0,64	„
VI	75% „ „	0,38	„
VII	80% „ „	—	„

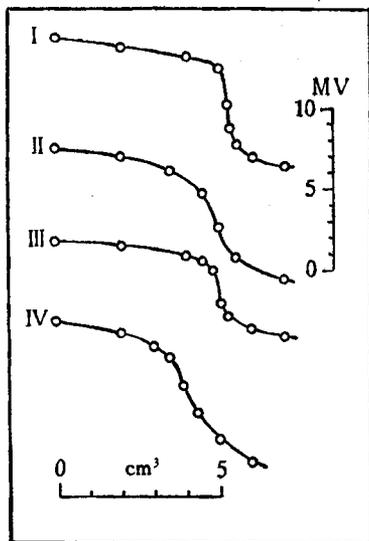


Fig. 2

I	5 cm ³	0,1-n. NH ₄ F	titriert mit 0,033-m. FeCl ₃	CO ₂ -Rührung
II	5	„	„	Luftührung
III	20	0,05-n. NH ₄ F	„	CO ₂ -Rührung
IV	50	0,02-n. NH ₄ F	„	CO ₂ -Rührung

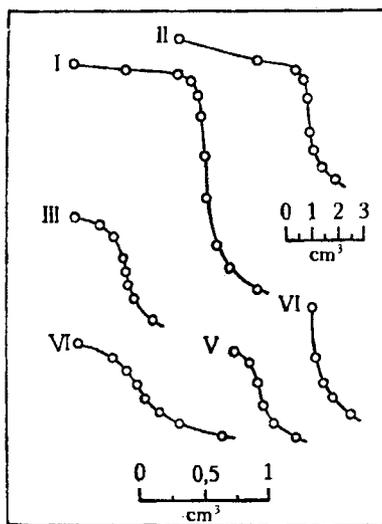


Fig. 3

I	10 cm ³	0,1-n. NaF	titriert mit	0,033-m. FeCl ₃
II	20	„ 0,05-n. NaF	„ „	„ „
III	20	„ 0,02-n. NaF	„ „	„ „
IV	0,5	„ 0,1-n. NaF	„ „	„ „
V	0,2	„ 0,1-n. NaF	„ „	„ „
VI	kein Fluorid vorgelegt.			

Bei der Bestimmung kleinster Fluoridmengen ist die Verwendung einer platinieren Potentialsonde unerlässlich. Es ist nun zu beachten, dass solche Elektroden unmittelbar nach dem Platinieren eine erhebliche negative Kapazität aufweisen infolge von adsorbiertem Wasserstoff. Dieser Wasserstoff vermag Ferrisalze rasch zu reduzieren und wirkt daher störend. Um solche Elektroden reaktionsbereit zu machen, müssen sie einige Stunden in verdünnter Ferrichloridlösung aufbewahrt werden.

Eine Reihe von Versuchen wurden ausgeführt, um die Wirkung anderer Salze an Stelle des Natriumchlorids zu prüfen. Mit Lithium- und Cäsiumchlorid wurden keine brauchbaren Titrationskurven erhalten. Kaliumchlorid erwies sich dem Natriumchlorid praktisch gleichwertig. Herr *de Jong*, der eine Anzahl Natriumsalze auf ihre Wirksamkeit prüfte, erhielt mit Natriumbromid und Natriumperchlorat ebensogute Kurven wie mit Natriumchlorid.

Einfluss von Kieselsäure und von Silicofluoriden auf die Titration.

Gallertige Kieselsäure war an sich ohne Einfluss auf die Titration. Ein Zusatz von Wasserglas zu der Fluoridlösung erschwerte durch ihre Pufferwirkung die scharfe Einstellung der Lösung auf die erforderliche Acidität von $p_{\text{H}} = 4-5$. Solange die Menge der Kieselsäure kleiner war als diejenige des Fluorions, konnte noch gut titriert werden.

*Greiff*¹⁾ gibt an, dass er die Titration des Fluorions auch in Gegenwart von Silicofluoriden ausführen konnte. Wir erhielten indessen bei Zusätzen von Magnesium-silicofluorid flache Titrationskurven mit unsicherem Endpunkt. Es wird sich daher wohl empfehlen, bei Gegenwart von Silicofluoriden die Lösung mit Kaliumchlorid statt mit Natriumchlorid zu sättigen, um das Salz möglichst vollständig zu fällen.

Die bekannte, schnell verlaufende Hydrolyse der Silicofluoride in alkalischer Lösung veranschaulicht folgende Versuchsreihe. Es wurden jeweilen 2 cm³ einer Magnesium-silicofluoridlösung mit überschüssiger, verdünnter Natronlauge versetzt und nach verschiedener Dauer der Einwirkung — zum Teil unter Erhitzen — neutralisiert und das gebildete Fluorion elektrometrisch titriert.

Versuchsbedingung der Hydrolyse	cm ³ verbrauchtes FeCl ₃	mgr Fluorion
1. Lösung 5 Min. stehen gelassen	3,60	13,68
2. „ 1 Std. „ „	3,70	14,06
3. „ 5 Min. „ „ und nach der Neutralisation vom Kieselsäureniederschlag abfiltriert	3,60	13,68
4. Lösung 5 Min. erhitzt	4,15	16,15
5. „ 20 Min. „	4,30	16,25
6. Sollwert		16,00

Der Sollwert wurde nach der Methode von *L. Schucht* und *W. Möller*²⁾ durch Titration mit Natronlauge in der Kälte bei Gegenwart von überschüssigem Calciumchlorid ermittelt.

Wesentlich beständiger als FeF₆''' erweist sich der Komplex AlF₆'''. So wird z. B. Aluminiumhydroxyd merklich in neutralem Alkalifluorid gelöst nach



Das gebildete Alkali färbt dabei Phenolphthalein tief rot. In analoger Weise reagieren die Hydroxyde der seltenen Erden und des Berylliums, nicht aber Ferrihydroxyd. Mit Zinksulfid und -hydroxyd tritt ebenfalls kein freies Alkali auf. Wird ein Gemisch von Aluminiumhydroxyd und Zinksulfid oder -hydroxyd in Gegenwart von Phenolphthalein mit neutralem Alkalifluorid befeuchtet, so färben sich die Aluminiumhydroxydflocken tiefrot an und sind bei genügender Korngrösse leicht von dem ungefärbten Niederschlag der Zinkverbindung zu unterscheiden.

Der Ferrifluoridkomplex wird von Aluminiumion in neutraler Lösung nahezu quantitativ zersetzt im Sinne von



¹⁾ B. 46, 2511 (1913).

²⁾ B. 39, 3693 (1906).

wie wir durch folgende Versuche zeigen konnten. Eine Natriumfluoridlösung wurde mit steigenden Mengen von Aluminiumchlorid versetzt und hierauf der Überschuss des Fluorions elektrometrisch mit einer Ferrichloridlösung von derselben Stärke wie die zugesetzte Aluminiumionlösung titriert.

15 cm ³ 0,1-n. NaF mit Zusatz von	Verbrauch an FeCl ₃	Ausfall	Ausfall pro cm ³
0 cm ³ AlCl ₃	7,5 cm ³	—	—
1 „ „	6,6 „	0,9	0,9
2 „ „	5,6 „	1,9	0,92
4 „ „	3,65 „	3,85	0,95
6 „ „	1,5 „	6,0	1,0
10 cm ³ 1-n. NaF allein	4,8 „	0	0
10 „ „ „ + 2 cm ³ 1-n. AlCl ₃	3,1	1,7	0,85

Konduktometrisch lässt sich die Komplexbildung von Aluminiumion mit Fluorion in Abwesenheit von Fremdsalzen wohl feststellen, wie früher gezeigt worden ist¹⁾. Durch diese Einschränkung verliert die Methode indessen ihre praktische Bedeutung.

Gleichung 16) lässt erkennen, dass nur die Differenz der Bildungsenergie der beiden konkurrierenden Fluorkomplexe für die elektrometrische Titration nutzbar gemacht werden kann. Am besten verfährt man dabei wie folgt: Die zu titrierende Fluoridlösung wird in der üblichen Weise mit Kochsalz gesättigt und mit dem gleichen Volumen Alkohol verdünnt. Dann fügt man noch je einen Tropfen einer stark verdünnten Ferro- und Ferrilösung zu, rührt durch Einleiten von Kohlendioxyd und titriert mit einer Aluminiumchloridlösung unter Verwendung einer platinieren Platin-elektrode als Sonde. Zu beachten ist, dass die Einstellung des Gleichgewichtes merkliche Zeit beansprucht, so dass man gegen Schluss langsam titrieren muss. Unter diesen Umständen erhält man dann mindestens ebenso scharfe Endpunkte wie mit Ferrichlorid. Die folgende Tabelle enthält einige Versuchsergebnisse.

cm ³ 1-n. NaF angew.	Verbrauch von 0,33-m. AlCl ₃	Sollwert
5	4,4	4,4
5	4,4	4,4
10	8,9	9,0

¹⁾ Helv. **8**, 500 (1925); siehe die Titrationskurven bei A. Köhl, Diss. E. T. H. 1926.

Im Hinblick auf eine praktische Titration des Aluminiumions versuchten wir auch umgekehrt, vorgelegte Aluminiumsalzlösung mit Natriumfluorid zu titrieren mit folgendem Ergebnis

5 cm³ AlCl₃ verbrauchten 9,7 cm³ NH₄F
 10 „ „ „ 18,8 „ „

Weitere Versuche in dieser Richtung sollen demnächst in Angriff genommen werden.

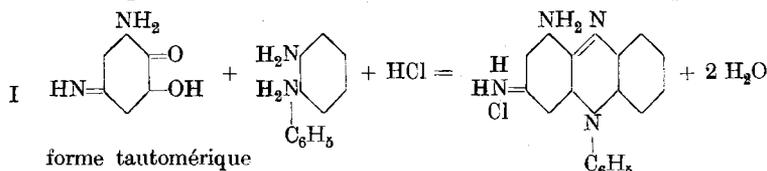
Zürich, Chem.-analyt. Laboratorium der E. T. H.

Sur quelques dérivés de l'ortho-benzoquinone

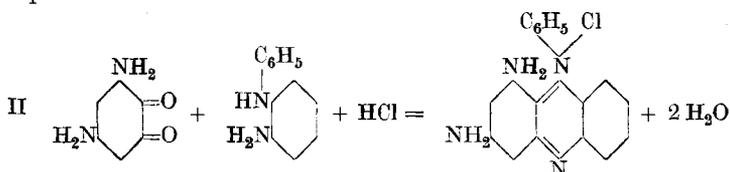
par F. Kehrmann et Nicolas Poehl.

(30. III. 26.)

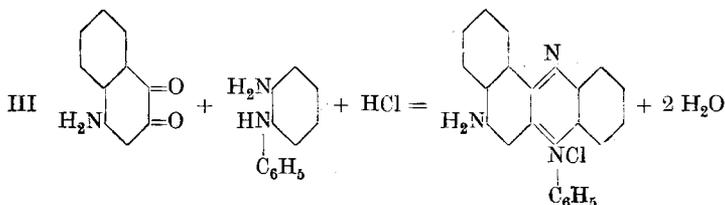
L'un de nous et *Pierre Prunier*¹⁾ ont obtenu l'isophénosafranine suivante comme seul et unique produit de réaction, en condensant la diamino-o-quinone ci-dessous avec l'ortho-amino-diphénylamine,



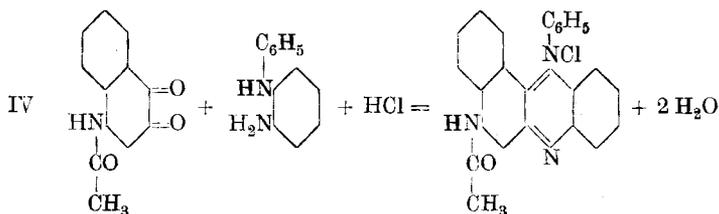
tandis que la théorie prévoit la formation éventuelle d'un isomère selon l'équation



Le fait que dans la série naphthalénique on peut réaliser les deux réactions prévues par la théorie, en partant soit de l'amino-naphthoquinone, soit de son dérivé acétylé,

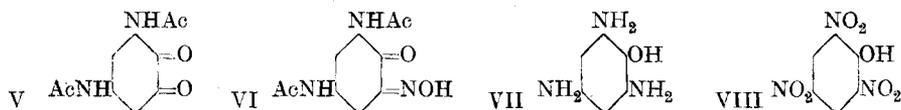


¹⁾ Helv. 7, 984 (1924).



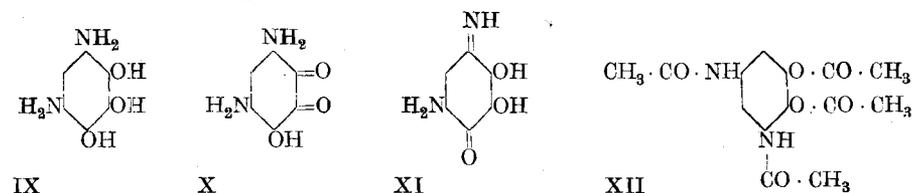
nous a engagés à tenter une expérience semblable dans la série benzénique.

Il s'agissait donc de préparer le dérivé diacétylé de la diamino-o-quinone employée par *Kehrmann* et *Prunier*, auquel la formule suivante V doit être assignée

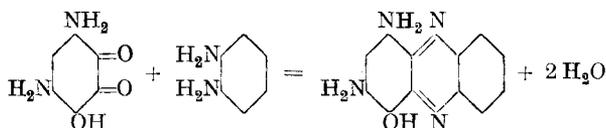


Nous y avons réussi sans difficulté, mais contre toute attente ce corps s'est révélé être un oxydant si énergique, qu'au lieu de se condenser normalement avec les orthodiamines, il les oxyde, en se réduisant en hydroquinone. Nous avons été obligés de renoncer à la réalisation de l'idée expliquée plus haut, et de nous borner à caractériser la substance par quelques autres dérivés, entre autres l'oxime (f. VI). Sa formule a été prouvée par sa transformation en triamino-phénol (VII), complètement identique au triamino-phénol bien connu, préparé par réduction de l'acide picrique (VIII). Cette série de transformations constitue un passage de la pyrocatechine au phénol.

Un autre dérivé de l'ortho-benzoquinone a été obtenu par oxydation du diamino-pyrogallol (IX). L'on peut lui assigner l'une des deux formules desmotropiques suivantes (X et XI)

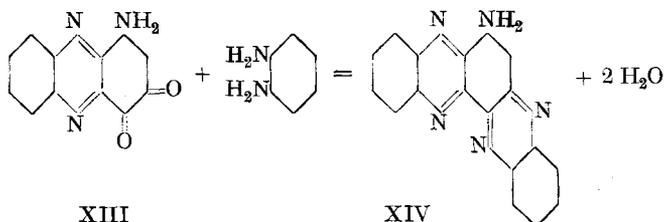


Avec le chlorhydrate d'o-phénylène-diamine cette quinone réagit d'abord normalement selon le schéma.



en fournissant une diamino-oxy-phénazine comme chlorhydrate. Celle-ci n'a pas été isolée, mais, traitée en présence d'acétate de soude et d'air avec un excès d'ortho-diamine, s'oxyde rapidement avec départ d'une

molécule d'ammoniaque, et le produit d'oxydation orthoquinoidique se condense avec l'orthodiamine selon l'équation



en donnant un dérivé aminé d'une benzo-diphénazine. L'o-diaminotoluène réagit de la même façon.

Partie expérimentale.

Tétra-acétyl-diamino-pyrocatechine (XII).

8 gr. du sulfate¹⁾, 4 gr. d'acétate de soude anhydre et 40 gr. d'anhydride acétique ont été chauffés au bain-marie pendant 20 minutes, puis un instant à l'ébullition. Après destruction de l'anhydride acétique par l'eau, l'on obtient une solution claire, qui, neutralisée avec du carbonate de soude solide, dépose le dérivé acétylé sous forme d'un précipité cristallin, que l'on filtre à la trompe et recristallise dans l'alcool. Aiguilles incolores du P.F. 185°, peu solubles dans l'eau froide, assez dans l'eau chaude et dans l'alcool.

$C_{14}H_{16}O_6N_2$ Calculé N 9,09%
 Trouvé „ 9,41%

Diacétamino-quinone (f. V).

1 gr. de dérivé tétracétylé est dissous dans la quantité de soude caustique diluée, strictement nécessaire à sa dissolution, en chauffant légèrement. Dans ces conditions les deux groupes „oxacétyls“ sont saponifiés. La solution obtenue est immédiatement acidulée par l'acide sulfurique dilué et ensuite additionnée d'une solution aqueuse concentrée de 0,35 gr. de bichromate de potassium acidulée par quelques gouttes d'acide sulfurique concentré. La quinone cristallise immédiatement en longues aiguilles brun-rouge à éclat métallique bronzé, qui sont filtrées, lavées à l'eau et séchées. Rendement 78%. Le point de fusion fut trouvé à 220°. Séché pour l'analyse à 110°.

$C_{10}H_{10}O_4N_2$ Calculé N 12,61%
 Trouvé „ 12,89%

Soluble dans l'alcool, moins dans l'eau en violet rougeâtre. Fort oxydant, qui décompose l'iodure de potassium avec mise en liberté d'iode.

La même quinone s'obtient avec un rendement excellent, en ajoutant à la solution alcaline du dérivé tétracétylé la quantité nécessaire

¹⁾ Helv. 7, 987 (1924).

de nitrite de soude et ensuite de l'acide acétique. Nous voulions ainsi préparer un dérivé „nitroso“ de la diacétamino-hydroquinone et avons obtenu la quinone à sa place; l'acide azoteux agit uniquement comme oxydant.

Toutes nos tentatives de condenser la quinone avec l'o-phénylène-diamine et d'autres diamines ont échoué. L'on obtenait bien des substances à caractère azinique, mais ces corps ont pu être identifiés avec les produits d'oxydation bien connus de ces orthodiamines. Ce fait semble d'autant plus extraordinaire, que la quinone non acétylée se comporte normalement et fournit avec les orthodiamines les dérivés aziniques antérieurement décrits¹⁾.

Diacétamino-quinone-monoxime (f. VI).

1 gr. de diacétamino-quinone est suspendu dans un peu d'alcool de façon à faire une pâte liquide et additionné de 0,62 gr. de sulfate d'hydroxylamine, dissous dans la quantité d'eau strictement nécessaire. Après deux jours de repos à la température ambiante les cristaux de la quinone ont disparu et sont remplacés par ceux de l'oxime, de couleur brun-clair. Après filtration et séchage ils pesaient 0,62 gr. L'analyse a démontré qu'il s'agissait d'une monoxime. Les cristaux ont été séchés à 110°.

$C_{10}H_{11}O_4N_3$ Calculé N 17,72%
 Trouve „ 18,10%

Aiguilles *brun-clair*, assez solubles dans l'eau, même à la température ordinaire. Ces solutions se décomposent au bout de peu de temps.

Triamino-phénol (f. VII).

L'oxime fut introduite par petites portions dans une solution de chlorure stanneux dans l'acide chlorhydrique, puis chauffée au bain-marie, après addition de quelques grains d'étain métallique. La solution dépose après refroidissement un chlorhydrate incolore, qui par ses propriétés a pu être identifié avec le chlorhydrate de triamino-phénol, obtenu par réduction de l'acide picrique. Les deux préparations donnaient avec le chlorure ferrique la même couleur bleue et après acétylation le même dérivé triacétylé, étudié et analysé déjà par *E. Bamberger*²⁾. Nous avons refait l'analyse de ce dernier corps et confirmé ainsi le résultat de ce savant, à savoir, que le groupe hydroxyle de ce triamino-phénol résiste à l'action de l'anhydride acétique. Nous avons trouvé le même point de fusion 269° que *Bamberger* et l'analyse a donné

$C_{12}H_{15}O_4N_3$ Calculé N 15,85%
 Trouvé „ 15,56%

¹⁾ Helv. 7, 988 (1924), *Kehrmann* et *Prunier*.

²⁾ B. 16, 2401 (1883).

Monacétyl-dinitro-pyrogallol (f. XV).



1 partie de pyrogallol triacétylé¹⁾, que nous avons préparé en chauffant 50 gr. de pyrogallol, 15 gr. d'acétate de soude anhydre et 120 gr. d'anhydride acétique pendant une heure au bain-marie, portant finalement le mélange à l'ébullition et décomposant ensuite l'excès de l'anhydride par l'eau, fut introduite par petites portions dans 7,5 parties d'acide nitrique, D. 1,52, maintenu à 0° pendant l'opération. Le produit de réaction fut versé ensuite sur de la glace pilée et le précipité jaune filtré, lavé à l'eau glacée et recristallisé dans l'alcool. Longues aiguilles *jaune clair*, difficilement solubles dans l'eau froide, facilement dans l'eau chaude et l'alcool. Le point de fusion fut trouvé à 130°. L'analyse de la substance séchée à 110° a donné

C₈H₆O₈N₂ Calculé N 10,85%
 Trouvé „ 10,57%

Si l'on chauffe les solutions aqueuse ou alcoolique de cette substance pendant une heure à l'ébullition, elle est saponifiée et se convertit quantitativement en dinitro-pyrogallol, qui se dépose après refroidissement en aiguilles *jaune-citron*, très solubles dans l'eau chaude, moins dans l'eau froide. Nous l'avons identifié avec le dinitro-pyrogallol décrit par *Einhorn, Coblner* et *Pfeiffer*²⁾ et obtenu par nitration du carbonate de pyrogallol, par ses propriétés et en le transformant en dérivé triacétylé.

Diamino-pyrogallol (IX) et *Amino-dioxy-quinone-imine* (t. X ou XI).

Le chlorhydrate de la base ci-dessus a été préparé en réduisant le dinitro-pyrogallol avec du chlorure d'étain, de l'étain métallique et de l'acide chlorhydrique. Les cristaux, qui se déposent après concentration convenable, contiennent un peu d'étain; ils sont redissous dans l'eau et débarrassés des sels d'étain par l'hydrogène sulfuré. Le filtrat du sulfure d'étain, après départ de l'excès d'hydrogène sulfuré par une courte ébullition, peut directement servir à la préparation de l'amino-dioxy-quinone-imine, en y ajoutant de l'ammoniaque en léger excès et faisant passer à travers la solution un courant d'air. Le produit d'oxydation se précipite alors très vite sous forme de petites *aiguilles brillantes brun-foncé*, qui sont filtrées, lavées à l'eau, et séchées à 110° pour l'analyse.

C₆H₆O₃N₂ Calculé N 18,18%
 Trouvé „ 18,42%

Le rendement à partir du chlorhydrate de diamino-pyrogallol fut de 92,4%. Le corps est insoluble dans l'eau froide, dans l'alcool

¹⁾ *Nachbaur*, A. **107**, 244 (1858).

²⁾ B. **37**, 120 (1904).

et le benzène, peu soluble dans l'eau chaude, soluble dans les acides dilués en *violet* et se décompose sans fondre vers 200°.

S'il s'agit de préparer le chlorhydrate du diamino-pyrogallol à l'état solide, il faut concentrer la solution diluée obtenue après l'avoir débarassée des sels d'étain par l'hydrogène sulfuré, à l'abri de l'air, en la portant à une forte ébullition dans un ballon muni d'une petite soupape de *Bunsen* ou d'un entonnoir en verre. Après concentration suffisante la liqueur, devenue toutefois un peu brunâtre, dépose à froid le chlorhydrate en aiguilles faiblement *colorées en brun*, mais qui sont assez pures et qui se prêtent très bien à d'autres transformations.

Pentacétyl-diamino-pyrogallol (XVI).

Ce corps a été préparé de la manière habituelle, en chauffant le chlorhydrate de la diamine avec l'anhydride acétique et l'acétate de soude anhydre. Recristallisé dans l'alcool il forme des aiguilles incolores brillantes, PF. 265°, peu solubles dans l'eau froide, davantage à chaud.

$C_{16}H_{18}O_8N_2$	Calculé N	7,65%
	Trouvé „	7,96%

L'essai de ne saponifier dans ce corps que les oxy-acétyls par la soude caustique a échoué, mais nous nous proposons de le reprendre ultérieurement.

Amino-benzo-diphénazine (XIV).

1,07 gr. d'o-phénylène-diamine ont été dissous dans de l'eau, puis additionnés de quelques gouttes d'acide chlorhydrique et de 0,769 gr. d' amino-oxy-quinone-imine. Au bout de 48 heures la solution est devenue *orange-brunâtre* et contient probablement le produit intermédiaire (XIII) mentionné dans l'introduction. Nous n'avons pas cherché à l'isoler, mais ajouté à la solution un léger excès d'acétate de soude, un peu d'éther, et fait passer pendant quelques heures un courant d'air. L'orsque le précipité *orange* cristallisé n'augmente plus, il est filtré, lavé à l'eau et recristallisé dans un mélange de 2 parties d'alcool et d'une partie de benzène, dont il faut un litre environ pour 2 gr. L'on obtient ainsi des aiguilles *orange foncé* à faible éclat métallique *violacé* insolubles dans l'eau et la soude caustique, solubles dans les acides minéraux dilués en *rouge-fuchsine*. Les cristaux se décomposent seulement vers 310° sans fondre. Pour l'analyse le corps a été séché à 110°.

$C_{18}H_{11}N_5$	Calculé C	72,72	H	3,70	N	23,57%
	Trouvé „	72,41	„	3,98	„	23,77%

Lorsqu'on chauffe ce corps avec de l'acide chlorhydrique très dilué, il entre facilement en solution en formant un *chlorhydrate rouge* soluble dans l'eau. L'acide chloroplatinique précipite alors un *chloroplatinate rouge-sang* insoluble dans l'eau, à l'état de poudre microcristalline. Il a été séché pour l'analyse à 110°.

$(C_{18}H_{12}N_5Cl)_2PtCl_4$	Calculé Pt	19,42%
	Trouvé „	19,41%

Un *dérivé acétylé* fut obtenu de façon habituelle en traitant la base ou son chlorhydrate à chaud par l'anhydride acétique en présence d'acétate de soude anhydre. Il forme de petites aiguilles *jaunes d'or* après avoir été recristallisé dans un mélange de 2 parties d'alcool et 1 partie de benzène. Le point de décomposition fut trouvé vers 320° et l'analyse a confirmé, qu'il s'agit d'un *dérivé monacétylé*.

$C_{20}H_{13}ON_5$ Calculé N 20,64%
 Trouvé „ 20,16%

Amino-benzo-ditolu-azine.

Cette substance, dans laquelle la position des groupes „méthyles“ reste incertaine, la théorie en prévoyant 4 isomères, fut préparée absolument de la même manière, que la précédente, en remplaçant l'o-phénylène-diamine par l'o-toluylène-diamine ($NH_2:NH_2:CH_3 = 1:2:4$). Elle ressemble à l'homologue inférieur, forme de *petites paillettes oranges*, légèrement plus solubles dans les solvants organiques, que celui-ci, fournit aussi un *dérivé acétylé jaune* et un *chloroplatinate cristallisé rouge sang*. Son point de décomposition fut trouvé vers 320°, tandis que son *dérivé acétylé*, bien plus soluble dans l'alcool et le benzène, que l'homologue inférieur, fondait déjà à 245°. Pour l'analyse les trois corps ont été séchés à 110°.

$C_{20}H_{15}N_5$ Calculé N 21,53 Trouvé N 21,68%
 $(C_{20}H_{16}N_5Cl)_2 + PtCl_4$ Calculé Pt 18,39 Trouvé Pt 18,03%
 $C_{22}H_{17}ON_5$ Calculé N 19,07 Trouvé N 18,73%

Lausanne, 25. III. 26. Laboratoire organique de l'Université.

Sur quelques sels „oxonium“ dérivés du benzopyrane

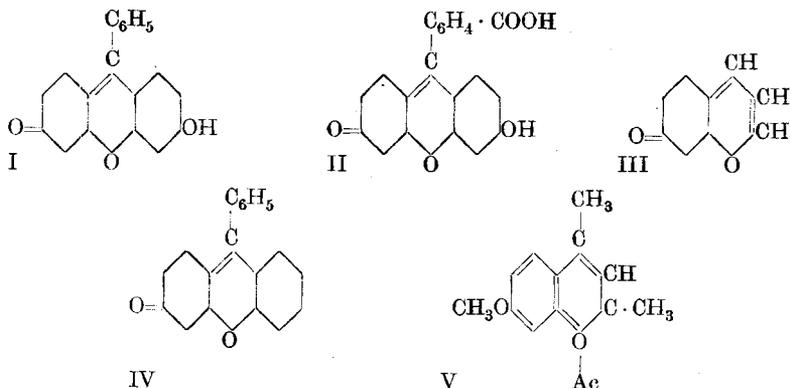
par F. Kehrman et Maurice Rieder.

(30. III. 26.)

L'un de nous avait démontré, il y a plusieurs années déjà¹⁾ que la résorcine-benzéine (f. I), la fluorescéine (f. II) et un certain nombre d'autres dérivés semblables du xanthène se convertissent, sous l'influence du sulfate de méthyle en sels oxonium, qui au point de vue de leur stabilité vis-à-vis de l'eau, peuvent rivaliser avec les sels d'ammonium. Il nous a paru indiqué d'élargir le champ d'investigation, en remplaçant les dérivés du xanthène par des complexes analogues, mais de constitution plus simple.

¹⁾ B. 42, 870 (1909; 44, 3505 (1911); 45, 2884 (1912); 46, 3020; (1913); 47, 82, 3052 (1914).

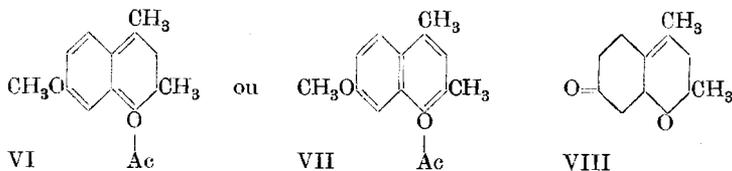
Grâce aux travaux de *v. Bülow* et de ses collaborateurs¹⁾, l'on dispose d'un certain nombre de dérivés alcoylés et hydroxylés du corps (f. III) qui lui, peut être considéré comme un analogue plus simple de la phényl-fluorone (f. IV) dont la résoïcine-benzéine (f. I) est un dérivé hydroxylé.



Il s'agissait de les transformer, en les méthylant, en sels oxonium (p. ex. f. V), ce qui n'a pas présenté de difficultés particulières. Ces nouveaux sels sont d'une stabilité d'autant plus faible, qu'ils se rapprochent davantage, au point de vue de leur composition, de la substance mère (f. III). En augmentant dans cette molécule le nombre des groupes „alcoyle“, „aryle“ et surtout „méthoxy“, l'on augmente en même temps leur stabilité. Le même fait avait déjà été constaté auparavant dans le groupe des sels „azoxonium“, „azothionium“ et „xanthonium“.

PARTIE EXPÉRIMENTALE.

Sels de 2,4-diméthyl-7-méthoxy-benzopyronium.



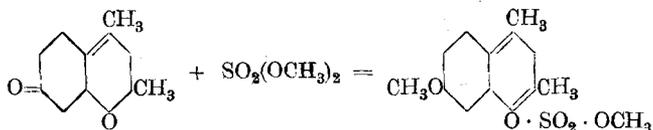
Il est momentanément encore impossible de se décider pour l'une ou l'autre des formules VI et VII de ces sels. La première explique toutefois mieux le fait que ces substances sont colorées, le noyau benzénique y apparaissant sous la forme orthoquinoidique.

L'on obtient le *méthylsulfate* de cette série en chauffant au bain-marie pendant 5 à 6 heures la base du produit de condensation de la

¹⁾ B. **34**, 1189, 1782, 2368, 3889, 3916, (1901); B. **35**, 1519, 1799, (1902); B. **36**, 190, 730, 1941, 2292, 3607, (1903); **37**, 354, 577, 1964, 2198, 4528 (1904); **39**, 214, 850, 2027, 2275, 3664 (1906).

résorcine avec l'acétylacétone¹⁾, à laquelle la formule VIII doit être attribuée, avec du sulfate de méthyle fraîchement purifié.

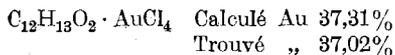
La réaction correspond au schéma



qui s'applique mutatis mutandis à toutes les méthylation qui seront décrites dans la suite.

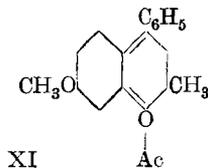
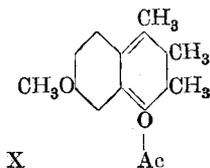
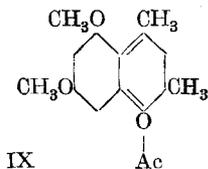
La masse est ensuite traitée à chaud par une quantité suffisante d'eau pour tout dissoudre, y compris l'excès du sulfate de méthyle, qui est saponifié. L'acétate de soude provoque dans la solution un abondant précipité *orange*, qui est un mélange de la pseudobase du produit de réaction avec une certaine quantité du corps de départ, qui n'a pas réagi avec le sulfate de méthyle. Ce précipité est filtré, séché et traité une seconde fois par ce dernier. Après un nouveau traitement à l'eau chaude on obtient une solution aqueuse claire *jaune-brunâtre*, douée d'une forte fluorescence *bleue* et d'une faible saveur *amère*. Cette solution donne avec l'acétate de soude un précipité *jaune-clair* de la pseudobase. Le seul sel, peu soluble dans l'eau, que nous ayons pu obtenir de cette solution, fut le *chloraurate*. Il se précipite sous forme de petites aiguilles *jaune-clair*, en ajoutant à la solution aqueuse du sulfométhylate une solution d'acide chloraurique.

L'analyse de ce sel, séché dans l'exsiccateur à chlorure de calcium a donné

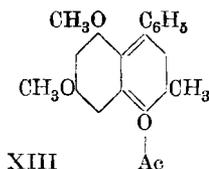
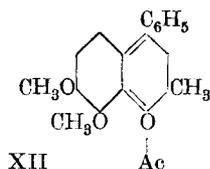


Peu soluble dans l'eau froide avec une couleur *jaune-claire* très peu intense et une fluorescence *bleue*. La solution aqueuse se décompose rapidement à chaud avec dépôt d'or métallique. La solution dans l'acide sulfurique conc. est *jaune* peu intense et possède une très forte fluorescence *violette*, qui passe au *bleu* par dilution avec l'eau, tandis que la couleur jaune n'est pas modifiée.

Sels de 2,4-diméthyl-5,7-diméthoxy-benzopyronium (f. IX).



¹⁾ B. 34, 1189; (1901).



La base du produit de condensation de la phloroglucine avec l'acétyl-acétone¹⁾ est traitée de la manière précédemment indiquée, en portant finalement la température un instant au point d'ébullition du sulfate de méthyle. Après deux méthylations successives on obtient avec l'eau une solution limpide *orange-brûnâtre*, qui est précipitée comme *chloraurate*. Celui-ci se sépare sous la forme d'une poudre cristalline *jaune-clair*, qui, séchée dans l'exsiccateur, a fourni à l'analyse:

$C_{13}H_{15}O_3AuCl_4$ Calculé Au 35,30%
 Trouvé „ 35,40%

Le sel ressemble beaucoup au précédent, ses solutions aqueuses et alcooliques sont faiblement *colorés en jaune* mais *dépourvues* de fluorescence. Il en est de même de la solution dans l'acide sulfurique. A la lumière et à chaud il se décompose avec formation d'or métallique.

Sels de 2,3,4-triméthyl-7-méthoxy-benzopyryonium (f. X).

Le produit de condensation de la résorcine avec la méthyl-acétyl-acétone²⁾ se dissout, après avoir été chauffé avec du sulfate de méthyle, facilement dans l'eau. La solution contient un corps *violet* qu'on peut éliminer, en la secouant pendant quelques minutes avec du papier à filtrer en petits morceaux. Après cette opération on obtient une solution *jaune-clair* douée d'une magnifique *fluorescence bleue-verte*. Là aussi le *sel complexe d'or* fut le seul que nous ayons pu isoler à l'état solide. Il apparaît sous forme de petits flocons *jaunes*, qui ne tardent pas à devenir cristallins, mais prennent vite une couleur *verdâtre* sous l'influence de la lumière. L'analyse a donné:

$C_{13}H_{15}O_2AuCl_4$ Calculé Au 36,36%
 Trouvé „ 36,31%

Presqu'insoluble dans l'eau; la solution *incoloré* montre quand-même une forte fluorescence *bleue*. Soluble dans l'alcool et l'acide sulfurique conc. également en *jaune* avec une *intense fluorescence*. Décomposition à chaud avec dépôt d'or métallique.

Sels de 2-méthyl-4-phényl-7-méthoxy-benzopyryonium (f. XI).

Le mélange de la base, obtenue par condensation de la benzoyl-acétone avec la résorcine³⁾, avec le sulfate de méthyle, chauffé finalement jusqu'à 180°, devient d'abord *orange foncé*, puis *vert*. Cette dernière couleur provient d'un produit accessoire *bleu-vert*, que l'on extrait de la solution aqueuse par du papier à filtrer. Le filtrat est alors

¹⁾ B. 34, 1203 (1901)

²⁾ B. 36, 190 (1903).

³⁾ B. 34, 1768 (1901).

jaune assez intense avec une forte fluorescence *verte* et possède une saveur *amère*. Ce résultat est obtenu, comme partout dans ce travail, après deux méthylation successives, le produit de la première méthylation de couleur encore orange foncé ayant été précipité avec de l'acétate de soude, filtré et séché. De la solution aqueuse du sulfométhylate nous avons réussi ici à préparer plusieurs sels solides et bien cristallisés.

Le *perchlorate* se précipite, lorsqu'on ajoute de l'acide perchlorique à la solution aqueuse du sulfométhylate. Poudre cristalline *jaune citron* très peu soluble dans l'eau froide, davantage dans l'eau chaude. La solution dans l'acide sulfurique conc. est *jaune intense* avec une forte fluorescence *verte*, qui, après dilution avec de l'eau, passe au *vert-bleuâtre*.

Le *chloroplatinate*, poudre cristalline insoluble dans l'eau, de couleur *orange*, a été séché à l'étuve à 50° et analysé:

$(C_{17}H_{15}O_2)_2PtCl_6$	Calculé Pt 21,43%
Trouvé „	20,95%

Le *nitrate* peut être précipité en saturant la solution du sulfométhylate avec du nitrate de sodium solide; il forme des aiguilles *jaune-paille* assez solubles dans l'eau froide en *jaune-pâle*, de même le *bromure*.

Sels de 2-méthyl-4-phényl-7,8-diméthoxy-benzopyronium (f. XII).

La base obtenue par condensation du pyrogallol avec la benzoyl-acétone¹⁾, traitée par 2 fois réitérées avec le sulfate de méthyle, donne finalement une solution aqueuse *brun-rouge* du sulfométhylate. Cette solution nous a fourni plusieurs sels solides et bien cristallisés.

Le *perchlorate* est un précipité volumineux brun, qui a pu être recristallisé dans l'alcool, additionné d'une goutte d'acide perchlorique et apparaît alors sous la forme de cristaux brillants *brun-foncé*, un peu solubles dans l'eau à froid avec une couleur *orange-rougeâtre sans fluorescence*. L'acétate de soude détermine dans cette solution un trouble, puis un précipité blanc d'une pseudobase, qui se redissout en *orange* dans les acides minéraux dilués. La solution *orange* dans l'acide sulfurique concentré ne se modifie pas sensiblement avec de l'eau.

Le *nitrate* et le *bromure*, tous les deux solubles dans l'eau froide, sont *brun-foncé* resp. *brun-noir*. Le *bichromate*, précipité brun-rouge très foncé, est insoluble dans l'eau.

Le *chloroplatinate*, poudre cristalline *brun-rouge* très foncée, a été séché à 110° et analysé.

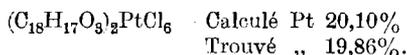
$(C_{18}H_{17}O_3)_2PtCl_6$	Calculé Pt 20,10%
Trouvé „	19,72%

¹⁾ B. 34, 1800 (1901).

Sels de 2-méthyl-4-phényl-5,7-diméthoxy-benzopyronium (f. XIII).

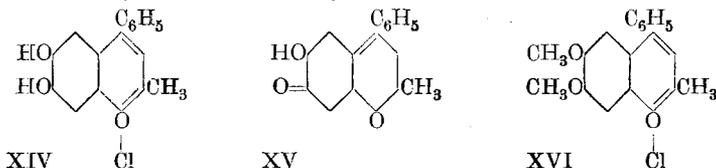
La base obtenue par condensation de la benzoyl-acétone avec la phloroglucine¹⁾, méthylée deux fois, a fourni une solution orange du *sulfométhylate*, qui, additionnée de quelques gouttes d'acide perchlorique, a donné le *perchlorate*, précipité cristallin *jaune-orange*, un peu soluble dans l'eau froide avec une couleur *orange-clair*. La solution dans l'acide sulfurique concentré est *jaune-d'or*; la dilution avec l'eau n'y change rien. Ces solutions ne montrent aucune fluorescence.

Le *chloroplatinate*, poudre cristalline orange, est à peu près insoluble dans l'eau froide. Il fut séché dans l'exsiccateur et donna à l'analyse

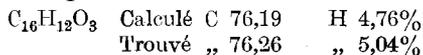


Condensation de la benzoyl-acétone avec l'oxyhydroquinone.

2,1 gr. d'oxyhydroquinone, 2,7 gr. de benzoyl-acétone sont chauffés avec 5 cm³ d'acide acétique glacial, puis refroidis. On y dirige un courant d'acide chlorhydrique gazeux. La solution se colore en vert foncé, rouge par transparence. Après une heure le courant est interrompu et le ballon mis pendant 24 heures dans de l'eau froide. Le dépôt qui s'est formé, est filtré à la trompe, lavé avec de l'alcool, contenant un peu d'acide chlorhydrique concentré, puis avec de l'éther et séché à la température ordinaire. Après cristallisation dans l'alcool, l'on obtient de petits cristaux brun clair à éclat métallique verdâtre du *chlorhydrate*, auquel on doit assigner la formule XIV.



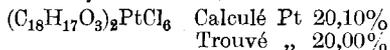
Il est difficilement soluble dans l'eau avec hydrolyse partielle. La solution dans l'acide sulfurique est *jaune clair* et montre une très faible fluorescence *verte*, qui disparaît par dilution avec l'eau. La base a été préparée en ajoutant à une solution du chlorure dans de l'alcool dilué une solution aqueuse d'acétate de soude en léger excès. Elle se précipite sous forme de flocons *rouge brique*, qui se transforment après un séjour de quelques heures dans le liquide en fines aiguilles de la même couleur, insolubles dans l'eau, solubles dans l'alcool, l'éther, le chloroforme, etc. en *orange clair*, soluble dans les alcalis en *orange*, et qui se décomposent sans fondre entre 210 et 220°. L'analyse a démontré, qu'elle correspond à la formule XV ci-dessus.



¹⁾ B. 34, 1795 (1901).

Sels de 2-méthyl-4-phényl-6,7-diméthoxy-benzopyryonium (f. XVI).

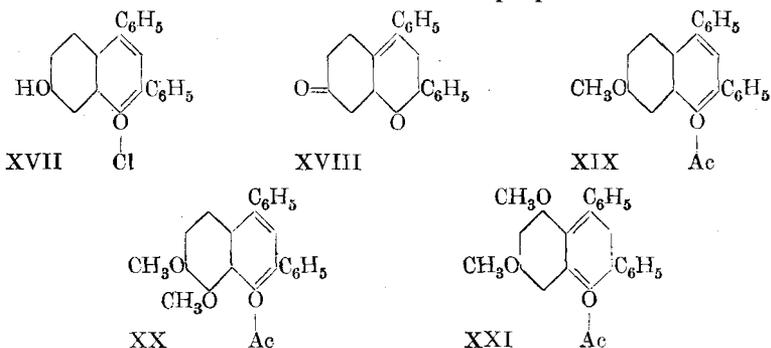
Après deux méthylation successives à l'aide de sulfate de méthyle et destruction de l'excès du réactif par l'eau bouillante, nous avons obtenu une solution aqueuse du sulfométhylate colorée *en vert*, qui, traitée par du papier à filtrer, qui enlève une substance *bleu-verdâtre*, devient *jaune clair* et possède une saveur *amère*. Le *chloroplatinate* se précipite sous forme de flocons *jaunes*, qui se transforment rapidement en une poudre cristalline *jaune-brun*, insoluble dans l'eau.



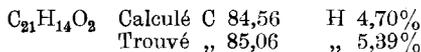
Le *perchlorate jaune clair*, presque insoluble dans l'eau, se dissout dans l'acide sulfurique concentré en *jaune-d'or*. La solution possède une faible fluorescence *verte*. Le *bromure* est facilement, le *nitrate* difficilement soluble dans l'eau froide. La solution aqueuse de tous ces sels se colore en *rouge* lorsqu'on y ajoute de l'acétate de soude en excès. Cette couleur ne tarde pas à disparaître en peu de temps, tandisqu'il se forme un précipité blanc d'une pseudobase.

Condensation du dibenzoyl-méthane avec la résorcine.

Le chlorure de la formule XVII a été préparé suivant les données



de *Bülow*¹⁾. Il est coloré en *orange intense*, tandis que la base libre cristallise dans le benzène en *paillettes rouge-grenat foncé* à bel éclat métallique *vert*. L'analyse a prouvé, qu'il s'agit là-aussi d'un anhydride paraquinoïdique de la constitution formule XVIII.



La solution dans l'acide sulfurique est jaune et douée d'une très forte fluorescence verte, qui disparaît par dilution avec de l'eau, tandis que la solution alcaline est *rouge-ponceau*.

Sels de 2,4-diphényl-7-méthoxy-benzopyryonium (f. XIX).

Après deux méthylation successives on obtient une solution aqueuse du sulfométhylate colorée en *jaune citron intense*, d'une belle

¹⁾ B. 34, 2373 (1901).

fluorescence *vert-bleuâtre* et d'une saveur franchement *amère*. Après concentration suffisante, le *sulfométhylate* ne tarde pas à cristalliser et forme alors des aiguilles *oranges* solubles dans l'eau froide. Cette solution se trouble assez vite, devient laiteuse et la pseudobase se dépose en flocons *blancs*. Après adjonction d'acétate de soude cette transformation est considérablement accélérée. La solution dans l'acide sulfurique conc. est *jaune* et montre une magnifique fluorescence *vert-bleuâtre*, qui diminue d'intensité lorsqu'on dilue avec de l'eau.

Le *perchlorate* est une poudre cristalline *jaune* presque insoluble dans l'eau froide. Le *bromure* et le *nitrate* sont solubles dans l'eau tandis que le *chloroplatinate* se précipite à l'état de flocons *oranges*, qui ne tardent pas à se transformer en une poudre cristalline et lourde. Son analyse a donné, après dessiccation à 110°:

$(C_{22}H_{17}O_2)_2PtCl_6$	Calculé C 51,06	H 3,28	Pt 18,85%
	Trouvé „ 51,02	„ 3,95	„ 18,97%

Une tentative de mise en liberté de la base „oxonium“ à partir du chlorure, en traitant sa solution aqueuse par de l'oxyde d'argent fraîchement préparé, a échoué, la base oxonium mise en liberté se transformant presque instantanément en pseudobase.

Lorsqu'on chauffe les sels précédemment décrits avec de l'aniline, l'on obtient une *anilide violette*, qui n'a pas encore été obtenue à l'état cristallisé.

Sels de 2,4-diphényl-7,8-diméthoxy-benzopyronium (f. XX).

La base violette, qui se forme, lorsqu'on condense le pyrogallol avec le dibenzoyl-méthane¹⁾ fournit, après deux méthylations successives, une solution aqueuse *brun-orange* du *sulfométhylate* qui, après quelque repos, dépose de petites paillettes de ce sel. Elles sont *brun-foncé*, ont un éclat métallique *violet*, et se dissolvent dans l'eau froide avec une couleur *orange-rougêâtre*. Leur solution dans l'acide sulfurique conc. est *jaune-orange* et devient plus foncée par dilution avec de l'eau. Le *perchlorate*, poudre cristalline *brun-rouge*, est difficilement soluble dans l'eau froide; l'acétate de soude le décolore rapidement et précipite la pseudobase en flocons *blancs*, insolubles dans l'eau. Le *chloroplatinate* forme un volumineux précipité de couleur *brun-chocolat*, qui devient rapidement cristallin et lourd. Il doit être aussi vite que possible séparé de ses eaux-mères, pour ne pas contenir de platine métallique. Séché dans l'exsiccateur, il a donné à l'analyse:

$(C_{23}H_{19}O_3)_2PtCl_6$	Calculé Pt 17,82%
	Trouvé „ 17,77%

Sels de 2,4-diphényl-5,7-diméthoxy-benzopyronium (f. XXI).

La base, préparée par condensation de la phloroglucine avec le dibenzoyl-méthane, forme de petits cristaux *rouge-violacé* solubles en

¹⁾ A. 291, 52 (1896).

brun dans les alcalis. Après deux méthylations, on obtient une solution *orange-rouge*, qui laisse déposer le sulfométhylate en aiguilles brillantes *rouge-grenat*, solubles dans l'eau froide en *orange-clair*. L'acétate de sodium y provoque d'abord un trouble, puis la solution se décolore et dépose des flocons *blancs* de la pseudobase. Le *bromure*, soluble dans l'eau, forme de petites aiguilles *rouge-clair*, de même le *nitrate*. Le *perchlorate*, peu soluble dans l'eau, est *orange-foncé*, le *chloroplatinate* insoluble *rouge* est cristallisé. Son analyse a donné

$(C_{23}H_{19}O_3)_2PtCl_6$	Calculé Pt 17,82%
	Trouvé „ 17,82%

Lausanne, 20. III. 26, Lab. organique de l'Université.

Zur Kenntnis des Kohlenstoffringes VI¹⁾

Über die relative Bildungsleichtigkeit, die relative Beständigkeit und den räumlichen Bau der gesättigten Kohlenstoffringe

von L. Ruzicka, W. Brugger, M. Pfeiffer, H. Schinz und M. Stoll

(I. IV. 26.)

A. Über den derzeitigen Stand des Problems der gesättigten Kohlenstoffringe.

Der Grundgedanke aller experimentell fruchtbaren Hypothesen über dieses Problem war, ausgehend von gewissen Anschauungen über den räumlichen Bau des Kohlenstoffatoms und des Kohlenstoffringes, eine Erklärung für die relative Leichtigkeit der Ringbildung und die relative Ringbeständigkeit zu suchen.

Schon *van 't Hoff* hatte 1875 erkannt, dass für den einzigen damals bekannten Kohlenstoffring (den Sechsring) in einfacher Weise ein Modell aus Kohlenstofftetraedern gebildet werden kann. Als 1880 die erste Ringverbindung, die kein Sechsring war, in Form eines Cyclobutan-derivats von *Markownikoff*²⁾ synthetisch gewonnen wurde, und dann in den nächsten Jahren das Gebiet der Dreiring- und Vierringverbindungen insbesondere durch Arbeiten von *Perkin jun.*, *Freund*, *Gustavson* und *Demjanoff* sich zu einem übersichtlichen System entwickelte³⁾, war es aufgefallen, dass alle diese Körper unbeständiger sind (d. h. sich verhältnismässig leicht zu aliphatischen Ketten aufspalten lassen) und in schlechterer Ausbeute entstehen als Kohlenstoffsechsringe. *Baeyer*⁴⁾ hat hierauf in seiner bekannten Spannungstheorie eine Erklärung für diese Tatsachen gegeben. Er ging dabei von zwei

¹⁾ V. Mitt. vergl. *Helv.* **9**, 399 (1926).

²⁾ *A.* **208**, 409 (1880).

³⁾ Vergl. den Vortrag von *Perkin*, *B.* **35**, 2091 (1902).

⁴⁾ *B.* **18**, 2277 (1885); **23**, 1272 (1890).

Voraussetzungen aus: 1. der *van t'Hoff'schen* Anschauung über das Kohlenstoffatom, wonach die im Raume gleichmässig verteilten Valenzen untereinander Winkel von $109^{\circ} 28'$ bilden, und 2. von der Annahme, dass die Ringglieder der Kohlenstoffringe in einer Ebene liegen und letztere somit regelmässige Polygone bilden. Da die Winkel dieser Polygone in allen Fällen von $109^{\circ} 28'$ abweichen (am wenigsten beim 5- und 6-Ring, mehr bei den kleineren und grösseren Ringen), so folgert *Baeyer*, dass in den Kohlenstoffringen eine Spannung herrsche, die umso grösser sei, je mehr der Polygonwinkel von $109^{\circ} 28'$ abweiche, d. h. je mehr die Valenzen der Ringglieder aus der Normal-lage abgedrängt sind. Die Grösse dieser Spannung, die sich genau berechnen lässt, soll ein Mass für die relative Leichtigkeit der Bildung der Kohlenstoffringe und deren relative Beständigkeit abgeben: unter gleichen Umständen soll sich der beständigere Ring leichter bilden als der weniger beständige¹⁾.

Überblickt man das inzwischen stark vermehrte Material der alicyclischen Verbindungen, so kommt man bald zum Schlusse, dass die grosse Mehrzahl der bekannten Tatsachen mit der *Baeyer'schen* Spannungstheorie im Einklang steht, dass es aber umgekehrt doch zahlreiche Ausnahmen und Widersprüche gegen die Theorie gibt²⁾. Diese liegen besonders auf dem Gebiete der relativen Bildungsleichtigkeit des Dreieringes. Bei Berücksichtigung der gesamten Verhältnisse der Kohlenstoffringe bis zum Sechsring sieht man, dass die relative Leichtigkeit der Ringbildung weniger gut mit der Spannungstheorie übereinstimmt, als die relative Beständigkeit der Ringe. Denn schliesslich schon die überaus leicht erfolgende Entstehung der Kohlenstoffdoppelbindung, die *Baeyer* konsequenterweise als den Zweiering auffasste, zeigt deutlich, dass die Ablenkung der Kohlenstoffvalenzen nicht immer das wesentliche Hindernis für das Zustandekommen einer neuen Kohlenstoffbindung darstellen kann.

Auf weitere Schwierigkeiten stösst man beim Versuch der Erklärung der mit der Bildung und der Beständigkeit höher als sechsgliedriger Kohlenstoffringe zusammenhängenden Fragen. Es wurde erst 1893 der erste Beweis für die Existenz eines Siebenringes erbracht³⁾ und obwohl sich die Chemie der höhergliedrigen Ringsysteme nur wenig entwickelte, konnte *Perkin, jun.*⁴⁾ doch schon 1902 feststellen, dass: „die Spannungstheorie genauer ist und der Wahrheit näher kommt in bezug auf die positiven Spannungswinkel, z. B. beim Äthylen⁵⁾, Trimethylen, Tetramethylen und Pentamethylen, als in Bezug auf die

¹⁾ Vergl. z. B. *Baeyer*, B. **28**, 1598 (1895); *Meyer-Jacobson*, Organ. Chemie, II, 1. Teil, 5 (1902).

²⁾ Vergl. eine Zusammenstellung solcher bei *Brugger*, Diss. Zürich E. T. H., 1926.

³⁾ *Markownikoff*, Ж. **25**, 364, 574 (1893); J. pr. [2] **49**, 409 (1894).

⁴⁾ B. **35**, 2105 (1902).

⁵⁾ *Perkin* hat hier nur die Beständigkeit im Auge.

Beständigkeit von Kohlenstoffringen, für welche ein negativer Spannungswinkel in Frage kommt, wie dies beim Hexamethylen, Heptamethylen, Octomethylen usw. der Fall ist.“ Es sei nur bemerkt, dass reines Octomethylen¹⁾ oder höhergliedrige Ringsysteme damals nicht bekannt waren und dass sich daher *Perkin* nur auf die Eigenschaften der 3- bis 7-gliedrigen Ringe stützen konnte.

Als Mass für die Beurteilung der relativen Ringbeständigkeit wurde die Übertragung gewisser bekannter Additionsreaktionen der Kohlenstoffdoppelbindung auf Ringverbindungen benützt. Es waren dies insbesondere die Addition von Brom, Jodwasserstoffsäure und Wasserstoff (nach der Methode von *Sabatier*). *Freund*²⁾ beobachtete so zuerst, dass das Cyclo-propan Brom und Jodwasserstoffsäure addiert, wenn auch merklich weniger leicht als die Kohlenstoffdoppelbindung, unter Bildung von Trimethylenbromid und n. Propyljodid. Später wurden solche Ringaufspaltungen bei zahlreichen Cyclo-propan- und Cyclo-butanderivaten durchgeführt und bei letzteren allgemein eine grössere Beständigkeit beobachtet. In analoger Weise wird nach *Willstätter* und *Bruce*³⁾ Cyclopropan nach der *Sabatier*'schen Hydrierungsmethode schon bei 100° zu Propan aufgespalten, während Cyclo-butan erst bei 180° geöffnet wird.

Alle diese Reaktionen führten bei höhergliedrigen Ringssystemen auch unter den energischsten Bedingungen bisher nie zu einer Ringöffnung. Wenn überhaupt eine Einwirkung stattgefunden hatte, so war es eine Ringverengung. Man beobachtete so den Übergang des Cyclo-hexyljodids⁴⁾ in Methyl-cyclopentan und des Cyclo-heptyljodids⁵⁾ in Methyl-cyclohexan, während Cyclo-hexan⁶⁾ unter den gleichen Bedingungen (250°, konz. Jodwasserstoffsäure und Phosphor) beständig⁷⁾ blieb. Höhergliedrige Ringverbindungen⁸⁾ hat man dieser Reaktion bisher nicht unterzogen. Ferner werden nach der *Sabatier*'schen Methode Cyclo-heptan und Cyclo-octan anscheinend in alkylierte Kohlenwasserstoffe mit niedrigerer

¹⁾ Vergl. darüber *Helv.* **9**, 339 (1926).

²⁾ *M.* **3**, 626 (1882).

³⁾ *B.* **40**, 3979, 4456 (1907).

⁴⁾ *N. Zelinsky*, *B.* **29**, 731 (1896).

⁵⁾ *Markownikoff*. *J. pr.* [2] **49**, 409 (1894).

⁶⁾ *Markownikoff*. *A.* **302**, 36 (1898).

⁷⁾ Nach nicht ganz einwandfreien Versuchen *Aschans*, *A.* **324**, 10 (1902), soll bei 300–330° Cyclo-hexan auch ohne Jodwasserstoffsäure langsam in Methyl-cyclopentamethylen umgewandelt werden. An diesen Versuchen ist unter anderem auszusetzen, dass das angewandte Cyclo-hexan aus Erdöl gewonnen war und daher keineswegs einheitlich sein musste.

⁸⁾ Eine Angabe bei *Werner*, Lehrbuch der Stereochemie, Jena 1904, S. 359, dass Cyclo-heptan durch Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure Methyl-cyclohexan liefere, beruht wohl auf einer Verwechslung mit der Umsetzung des Cyclo-heptyljodids; vergl. *Ann.* **5**.

Ringliederzahl umgewandelt¹⁾. Da man aber allmählich eine ganze Reihe von Ringumwandlungsreaktionen kennen gelernt hat, die teils, wie die obigen, unter Ringverengerung teils unter Ringerweiterung²⁾ verlaufen, wobei die Richtung der Ringumwandlung in erster Linie von der Art der angewandten Reaktion abhängt³⁾, so können solche Umwandlungen nicht als Maßstab für die Ringbeständigkeit benützt werden. Schliesslich zeigt auch ein allgemeiner Vergleich der Bildungsreaktionen und Eigenschaften der Ringverbindungen, dass höhergliedrige Ringsysteme durchwegs (z. B. auch gegen höhere Temperatur) viel beständiger sind als 3- und 4-gliedrige⁴⁾.

Es wurde nun wiederholt versucht die *Baeyer'sche* Spannungstheorie mit den Tatsachen in besseren Einklang zu bringen durch Modifizierung der beiden Voraussetzungen derselben: der Anschauungen über den Bau des Kohlenstoffatoms einerseits und des Kohlenstoffringes andererseits.

In der ersten Richtung sei besonders der Versuch *Blochs*⁵⁾ erwähnt, das *van 't Hoff'sche* Modell des Kohlenstoffatoms durch das *Werner'sche* zu ersetzen. Da nach *Werner* die Affinität der Gesamtmolekel in wechselnd grosse Beträge teilbar ist und daher die einzelne Valenz sowie der „günstigste“ Winkel im Ring verschieden gross sein können, lässt sich so bis zu einem gewissen Mass eine Reihe von Ausnahmen von der Spannungstheorie gut erklären, es bleibt aber unsicher wieweit man in dieser Beziehung gehen darf⁶⁾.

In ihrer Tragweite klarer, wenn auch nur die Verhältnisse vom Fünfring aufwärts erfassend, ist die *Sachse'sche*⁷⁾ Abänderung der zweiten Voraussetzung der Spannungstheorie: lässt man die *Baeyer's-*

1) *Willstätter* und *Kametaka*, B. 41, 1480 (1908). Auch die von *Willstätter* und *Mitarbeitern*, A. 317, 249 (1901), B. 41, 3424 (1908), B. 44, 3424 (1911), beobachtete Umwandlung des ungesättigten Sieben- und Achtringes in Verbindungen mit kleinerer Ringgliederzahl bzw. in polycyclische Isomere gehört zur gleichen Gruppe von Reaktionen.

2) Besonders erwähnenswert ist hier die beim Umsatz der Cyclo-alkyl-methylamine mit salpetriger Säure stattfindende Ringerweiterung, die bei allen Ringsystemen vom Drei- bis zum Achtring untersucht wurde und überall zur Bildung des nächsthöheren Ringes führte. Vergl. Einzelheiten in *Helv.* 9, 399 (1926). —

3) Die Art des primär entstehenden Zwischenproduktes mag dabei oft von entscheidendem Einfluss sein. Man hat so schon ganze Kreislaufprozesse von Ringumwandlungen kennen gelernt. Vergl. *Nametkin* und *Delektorsky*, B. 57, 584 (1924).

4) Die Verbrennungswärmen der Cyclo-paraffine bis zum Cyclo-heptan würden nach den Berechnungen von *Hückel*, B. 53, 1277 (1920), auch die Beständigkeit (d. h. den normalen Energieinhalt) des 5- bis 7-gliedrigen Ringes ergeben, während der 3- und 4-gliedrige sich an Energieinhalt schon stark der Doppelbindung nähern.

5) *E. Bloch*, *Alfred Werner's Theorie des Kohlenstoffatoms und die Stereochemie der carbocyclischen Verbindungen*. Wien und Leipzig, 1902, S. 31.

6) Sehr weit jedenfalls nicht, da nach *Fajans*, B. 53, 648 (1920), „die Energie einer C-C-Bindung in Kohlenwasserstoffen praktisch unabhängig davon ist, ob an die betreffenden C-Atome weitere C-Atome oder H-Atome gebunden sind.“

7) B. 23, 1363 (1890).

sche Forderung, dass die Ringatome bei den höher als fünfgliedrigen Kohlenstoffringen in einer Ebene liegen müssen, fallen, so kann man für den Sechsring vollständig spannungsfreie Raummodelle konstruieren. Später haben *Nold*¹⁾ und *Mohr*²⁾ für den Sieben- und Achtring spannungsfreie Modelle beschrieben; und der letztere Forscher erwähnt auch ein spannungsfreies Cyclo-nonanmodell gefunden zu haben und betont noch, dass sich für beliebig grosse Kohlenstoffringe mit gerader Ringgliederzahl aus dem Raumgittermodell des Diamanten leicht spannungsfreie Modelle heraus schneiden lassen. Bei den Ringen mit ungerader Ringgliederzahl ist es nur durch komplizierte Berechnungen möglich, wirklich spannungsfreie (d. h. unter Berücksichtigung des Normalwinkels von 109° 28') Modelle zu konstruieren. Vorläufig scheint uns für das Verständnis der Beständigkeit auch der ungeradzahigen Kohlenstoffringe zu genügen, dass es leicht gelingt, mit den gewöhnlichen Kohlenstofftetraedern annähernd spannungsfreie Modelle derselben aufzubauen, denn es ist keineswegs sichergestellt, dass der erwähnte Winkel wirklich den Normalwinkel bei allen Kohlenstoffverbindungen darstellt³⁾.

Es wurde zwar gegen solche Ringmodelle mit Verteilung der Ringglieder in verschiedenen Ebenen oft der Einwand erhoben, dass die danach theoretisch denkbaren isomeren Monosubstitutionsprodukte bisher noch in keinem Falle aufgefunden wurden. Der Einwand fällt aber dahin, wenn man bedenkt, dass die Ringatome eine gewisse Beweglichkeit besitzen und daher zwischen den verschiedenen möglichen Formen ein Gleichgewichtszustand herrscht⁴⁾. Bei einer bicyclischen Verbindung, dem Decahydro-naphthalin, ist dann auch eine Isomerie aufgefunden worden, die sich nur durch nicht planen Bau eines Sechsringes erklären lässt. Es kann dieser Befund allerdings nicht ohne weiteres auf den monocyclischen Ring übertragen werden, da man verschiedene Anzeichen dafür hat, dass bei bicyclischen Ringsystemen naturgemäss eine viel starrere Bindung herrscht⁵⁾ und somit beim Decahydro-naphthalin der nicht plane Bau des Sechsringes erzwungen sein könnte⁶⁾.

¹⁾ Ch. Z. **29**, 174 (1905).

²⁾ J. pr. [2] **98**, 315, 349 (1918); **103**, 316 (1922); **107**, 391 (1924).

³⁾ *Ingold, Thorpe* und Mitarbeiter versuchen sogar aus dem Verlauf gewisser Reaktionen den Winkel zwischen Kohlenstoffvalenzen bei bestimmter Bindungsart genau zu berechnen. Vergl. Soc. **107**, 1080 (1915); **119**, 305 (1921); **127**, 10 (1926) und andere Abhandlungen. Aber gerade die Ergebnisse dieser Autoren zeigen, dass keine genaue Proportionalität zwischen dem Valenzwinkel und dem Verlauf einer bestimmten Reaktion besteht.

⁴⁾ Vergl. z. B. *Mohr*, J. pr. [2] **98**, 316 (1918).

⁵⁾ Vergl. z. B. die Verhältnisse bei Campher und Tropin.

⁶⁾ Dem Versuch von *Derr*, R. **41**, 312 (1922), aus Leitfähigkeitsbestimmungen der Borsäure Rückschlüsse zu ziehen auf die räumliche Konfiguration des Cycloheptans kann keine Beweiskraft zugesprochen werden. Wenn ferner *Meerwein* und *Schäfer*, J. pr. [2] **104**, 296—8 (1922), aus der Ringverweiterung des 6- zum 7- und des 7- zum 8-Ring auf die nicht plane Konfiguration dieser Ringsysteme glauben schliessen zu dürfen, so ist dem entgegenzuhalten, dass nicht nur beim nicht planen, sondern auch beim planen Ringsystem „die Einschlebung eines neuen Ringgliedes keine grosse Lageveränderung der Atome im ursprünglichen Ringsystem erfordert.“

Um in dieser Frage eine Entscheidung herbeizuführen, ist es unbedingt nötig, die Beständigkeitsprüfungen auf die höhergliedrigen Ringsysteme auszudehnen. Vergleicht man nämlich, die nach der *Baeyer'schen* Annahme der Lagerung die Ringatome in einer Ebene sich ergebenden Ablenkungen der Kohlenstoffvalenz vom 3- bis zum 17-Ring, so sieht man das im 7-Ring etwa die gleiche Spannung wie im 4-Ring herrschen sollte, die Spannung des 3-Ringes aber erst wieder im 17-Ringe erreicht wird:

3-Ring	Ablenkung	+ 24° 44'
4-Ring	„	+ 9° 44'
7-Ring	„	- 9° 33'
17-Ring	„	- 24° 41'

Es muss natürlich unklar bleiben, wieweit sich derartige „Spannungen“ überhaupt durch bestimmte chemische Reaktionen messen lassen. Wenn man aber auch nur einen annähernden Vergleich der Beständigkeit der höhergliedrigen Ringsysteme mit dem Dreiring anstellen will, und es dabei noch offen lässt, ob bei einem planen Ringbau die oben berechneten oder nur ähnliche Ablenkungen der Valenz in Betracht zu ziehen sind, so ist es dennoch klar, dass das Resultat einer Beständigkeitsprüfung beim 17-Ring mehr Gewicht besitzen wird als beim 7- oder 8-Ringe.

B. Experimentelle Beiträge zur Frage der Ringbeständigkeit und der Ringbildung. Über das Molekularvolumen cyclischer Verbindungen.

1. Es war daher von besonderem Interesse, einige der hochgliedrigen Cyclo-paraffine der Einwirkung von Jodwasserstoffsäure zu unterziehen. Zu diesem Zwecke wurden aus den Semicarbazonen des Cyclopentadecanons und des Cycloheptadecanons durch Erhitzen mit Natriumäthylat die betreffenden Kohlenwasserstoffe, das Cyclopentadecamethylen und das Cycloheptadecamethylen hergestellt. Es sind beides gut definierte, durch Umkrystallisieren leicht zu reinigende Verbindungen, die nun beim Erhitzen mit rauchender Jodwasserstoffsäure und Phosphor auf 250° im geschlossenen Rohr nicht im geringsten verändert werden.

Es wurden dann noch die höhergliedrigen Ketone einer ähnlichen Beständigkeitsprüfung unterworfen. Es wurde dazu das Erhitzen mit konzentrierter Salzsäure auf 180—190° im geschlossenen Rohr gewählt. Es ist bekannt, dass durch die Ketogruppe an und für sich labile Ringsysteme noch unbeständiger werden und leichter als die Kohlenwasserstoffe aufspaltbar sind¹⁾. Alle dieser Einwirkung unterzogenen Ketone, vom Sieben- bis Neunring und vom Zwölf- bis Achtzehning blieben unverändert, abgesehen von einer

¹⁾ So ist z. B. Dihydro-pinen gegen Säuren auch bei energischer Behandlung beständig (*E. Schenk*, Diss. München, 1909), während bei Nopinon durch Kochen mit verdünnten Säuren der Viererring gesprengt wird.

teilweisen Kondensation zu höhermolekularen Verbindungen und der Bildung verkohlter Produkte. Jedenfalls waren irgendwelche isomere Ketone dabei nicht in nachweisbarer Menge gebildet worden.

Um auch noch die Einwirkung erhöhter Temperatur vorläufig wenigstens in einem Falle kennen zu lernen, wurde das Cyclo-heptadecanon mehrmals bei 400-420° über Thoriumoxyd geleitet, wobei es zum Teil verkohlte, aber im überdestillierten Anteil war wieder kein anderer Körper als unverändertes Cyclo-heptadecanon nachweisbar.

Es folgt also daraus, dass die hochgliedrigen Kohlenstoffringe bis zum Achtzehnering sich in der Beständigkeit nicht im geringsten vom Fünf- oder Sechsering unterscheiden. Es ist bisher in keinem Falle gelungen ein Ringsystem vom Fünfering aufwärts nach einer der Methoden zu alipathischen Verbindungen aufzuspalten, die zur Öffnung von tri- und tetracyclischen Systemen führten.

2. Weiter seien hier einige Versuche mitgeteilt, die mit der relativen Leichtigkeit der Ringbildung im Zusammenhang stehen. Es wurde kürzlich^{1) 2)} betont, dass bei der Herstellung der hochgliedrigen Ringketone vom Achtring aufwärts die Zersetzung der Thoriumsalze der entsprechenden Dicarbonsäuren einen besonderen Vorteil vor der der Calciumsalze bietet. Es schien uns daher von Interesse zu sein, eine Reihe von Metallsalzen auch derjenigen Dicarbonsäuren zu zersetzen, die zu den 5- bis 7-gliedrigen Ringketonen führen. Die dabei erhaltenen Ketonausbeuten sind zusammen mit einigen der Literatur entnommenen Zahlen, in der Tabelle 1 angeführt³⁾.

Tabelle 1

Ketonausbeute aus	Ca	Th	CeIII	Zr	Pb
Glutarsäure . . .	0 ⁴⁾	0	—	—	—
Adipinsäure . . .	45%	15%	—	—	35%
Pimelinsäure . . .	40-50% ⁵⁾	70%	—	—	—
Korksäure	35% ⁶⁾	50%	45%	—	2-3% ⁶⁾
Azelainsäure ¹⁾ . .	5%	20%	10%	2%	2%

Besonders auffallend sind hier die Unterschiede der Ausbeuten aus den Calcium- und Thoriumsalzen. Während sich die Calciumsalze

¹⁾ *Ruzicka* und *Brugger*, *Helv.* **9**, 341 (1926); es sind hier natürlich nur die Ausbeuten an Cyclo-octanon eingetragen, nicht etwa die an Gesamtketon.

²⁾ *Ruzicka*, *Stoll* und *Schinz*, *Helv.* **9**, 249 (1926).

³⁾ Soweit die Zahlen nicht durch Literaturzitate gedeckt sind, stützen sie sich auf den experimentellen Teil dieser Abhandlung.

⁴⁾ *G. Kom*, *Soc.* **119**, 810 (1921).

⁵⁾ *Baeyer*, *A.* **278**, 102 (1894).

⁶⁾ *Markownikoff*, *J. pr.* [2] **59**, 412 (1899).

der Adipinsäure und der Pimelinsäure mit etwa der gleichen Ausbeute cyclisieren lassen, tritt beim Thoriumsalz der Adipinsäure eine sehr starke Verminderung und bei dem der Pimelinsäure eine beträchtliche Erhöhung der Ketonausbeute ein. Bei den höheren Dicarbonsäuren beobachtet man einen ähnlichen Unterschied in den Ausbeuten wie bei der Pimelinsäure, nur dass er bei der Azelainsäure und auch bei den höheren homologen Polymethylen-dicarbonsäuren¹⁾ in quantitativer Beziehung noch ausgeprägter ist, indem die Ketonausbeute aus dem Thoriumsalz das Mehrfache derjenigen aus dem Calciumsalz beträgt. Bei den Bleisalzen sinkt dagegen wieder die Ausbeute an Keton mit Zunahme der Ringgliederzahl.

Man hatte schon früher wiederholt Einzelfälle beobachtet, wo durch Wahl eines geeigneten Metalls die Ausbeute bei der Cyclisierung verschiedener Dicarbonsäuren beträchtlich gesteigert werden konnte²⁾. Dagegen war es unbekannt, dass in einer ganzen Reihe homologer Dicarbonsäuren, wo sich die Eigenschaften der Ausgangskörper und der Reaktionsprodukte kontinuierlich ändern, nur durch die Variierung des Hilfsreagens das Verhältnis der Ausbeuten bei der Cyclisierung direkt umgekehrt wird. Wenn auch die geringe Ausbeute an Cyclo-pentanon aus dem Thoriumsalze nur durch die Umwandlung des primär vielleicht glatt entstandenen Ketons bedingt sein mag, so zeigt dieses Beispiel dennoch, dass die Ausbeute an Cyclisierungsprodukt bei analogen Reaktionen nicht immer mit der Ringgliederzahl proportional ist.

3. Die Erscheinung, dass cyclische Verbindungen eine höhere Dichte als die analogen³⁾ aliphatischen aufweisen, ist bisher ohne Ausnahmen geblieben und daher natürlich für die Erklärung des Unterschiedes im räumlichen Bau der aliphatischen und cyclischen Verbindungen von Bedeutung.

Es ist in diesem Zusammenhange von besonderem Interesse, den Unterschied in der Dichte der cyclischen und der entsprechenden aliphatischen Verbindungen bei einer grösseren homologen Reihe miteinander zu vergleichen. Um einen solchen Vergleich zu ermöglichen, wurden die Dichten der normalen aliphatischen Kohlenwasserstoffe und Ketone, sowie der cyclischen Verbindungen mit gleicher Kohlenstoffzahl, soweit sie eben bisher bekannt sind⁴⁾, auf 20° umgerechnet⁵⁾ und in Figur 1 graphisch dargestellt.

¹⁾ *Ruzicka, Stoll und Schinz, Helv. 2, 249 (1926).*

²⁾ Vergl. darüber die Ausführungen in *Helv. 9, 341 (1926).*

³⁾ D. h. um 2 Wasserstoffatome reicher.

⁴⁾ Die benützten Werte sind auf S. 520 zusammengestellt.

⁵⁾ Es wurde dabei der im refraktometrischen Hilfsbuch von *Roth und Eisenlohr, Leipzig 1911, S. 75, empfohlene Umrechnungswert von 0,0008 pro 1°* benützt. Die so erhaltenen Werte für die Dichte sind natürlich etwas willkürlich, aber für die oben angestellten Vergleiche hinreichend genau. Es wurde übrigens noch bei Cyclo-octanon der Ausdehnungskoeffizient zwischen 20 und 74° bestimmt und in guter Übereinstimmung mit obigem Werte zu 0,00078 gefunden.

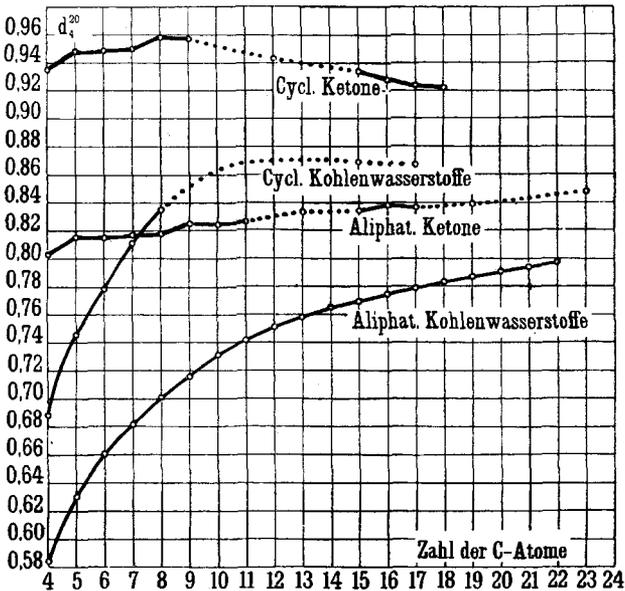


Fig. 1

Die Dichte der aliphatischen Verbindungen nimmt mit steigendem Molekulargewicht fortlaufend zu und zwar ist die Zunahme bei den höheren Gliedern geringer als bei denen mit kleiner Kohlenstoffzahl. Die Ketogruppe verlangsamt in der ganzen Reihe beträchtlich das Ansteigen der Dichte. Die cyclischen Verbindungen zeigen dagegen ein ganz andersartiges Bild: während bei den niedrigen Gliedern die Zunahme der Dichte in der gleichen Grössenordnung liegt wie bei den aliphatischen (die cyclischen Kohlenwasserstoffe zeigen sogar eine etwas beschleunigtere Zunahme), stellt sich bei den höhergliedrigen Ringverbindungen nach einem Maximum eine fortlaufende Abnahme der Dichte ein. Ein Unterschied zwischen den cyclischen Kohlenwasserstoffen und Ketonen liegt nur im quantitativen Verlauf dieser Erscheinung. Das Maximum in dieser Ketonreihe befindet sich vielleicht ¹⁾ beim Cyclo-octanon, das der Kohlenwasserstoffe ist noch nicht bestimmt. Während die Dichte der höhergliedrigen Ketone (schon vom 12-Ring ab) unterhalb der des Fünfringes liegt, ist die Dichte des höchstgliedrigen untersuchten Kohlenwasserstoffs (des Cyclo-heptadecans) immer noch beträchtlich höher als die des Achtringes.

Dieser quantitative Unterschied zwischen den Kohlenwasserstoffen und den Ketonen der cyclischen Reihe verschwindet praktisch

¹⁾ Da die Dichte des Cyclo-nonanons ausgehend von einer kleinen Substanzmenge ermittelt wurde, so muss es vorläufig noch etwas ungewiss bleiben, ob die Dichte desselben tatsächlich kleiner als die des Cyclo-octanons ist.

vollständig, wenn man an Stelle der Dichte das Molekularvolumen $\frac{M}{d}$ der cyclischen und aliphatischen Verbindungen vergleicht. In der Tabelle 2 sind die Werte der Molekularvolumina bei 20° der normalen aliphatischen Ketone und Kohlenwasserstoffe sowie der monocyclischen Analoga zusammengestellt. Man sieht durch die ganze Reihe hindurch die bekannte Tatsache bestätigt, dass das Molekularvolumen einer cyclischen Verbindung kleiner ist als das der entsprechenden aliphatischen, und zwar ist dieser Unterschied bei den höheren Gliedern der Reihe

Tabelle 2

Zahl der C-Atome	Mol. Vol der Kohlenwasserstoffe					Mol. Vol. der Ketone																						
	Aliph.	Diff.	Cycl.	Diff.	Diff. zw. Aliph. u. cycl.	Aliph.	Diff.	Cycl.	Diff.	Diff. zw. Aliph. u. cycl.																		
4	99,3		81,4		17,9	89,5		74,9		14,6																		
5	114,3	(15,0)	93,9		20,4	105,5		88,6		16,9																		
6	130,3	16,0	107,9		22,4	122,8		103,4		19,4																		
7	146,8	16,5	120,9		25,9	139,6		117,9		21,7																		
8	162,2	15,4	134,1		28,1	156,4		131,5		24,9																		
9	178,3	16,1	} mittlere Diff. = 15,3		} m. D. = 16,5	172,1		146,4		25,7																		
10	194,5	16,2				189,3		17,2	} m. D. = 15,6		} m. D. = 15,6																	
11	210,5	16,0				205,8		16,5																				
12	226,4	15,9				} m. D. = 16,0	} m. D. = 16,7	} m. D. = 16,0		} m. D. = 16,0		} m. D. = 16,0	} m. D. = 16,0															
13	243,1	16,7												237,7		193,1												
14	258,8	15,7												} m. D. = 16,7														
15	275,7	16,9		241,5																271,2		239,8		31,4				
16	291,6	15,9																	34,2	286,5		256,4		30,1				
17	308,1	16,5																	} m. D. = 16,5									
18	324,3	16,2		274,6																						303,7		273,0
19					336,2																					289,7		
Mittlere Differenz pro CH ₂		16,1		14,9							16,4															15,3		

noch ausgeprägter. Die graphische Darstellung dieser Molekularvolumina ergibt nun (vergl. Figur 2) für die aliphatischen Verbindungen praktisch gerade Linien, während die der cyclischen Verbindungen schwach gekrümmt sind.

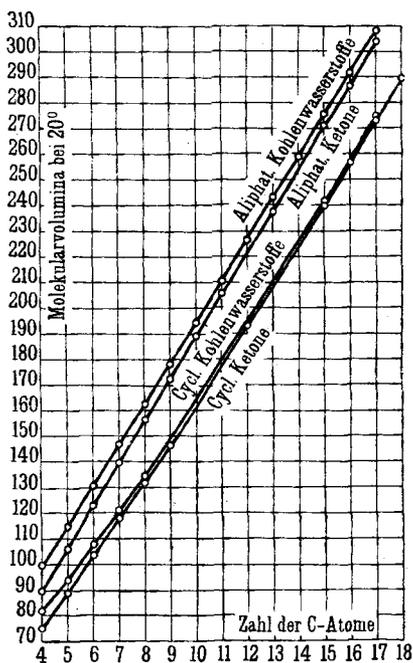


Fig. 2

Der durchschnittliche Unterschied der Molekularvolumina zwischen zwei benachbarten Gliedern einer Reihe, der bei den aliphatischen Verbindungen nach *Kopp* allgemein etwas oberhalb 16 liegt, beträgt in den cyclischen Reihen nur etwa 15 (bei den Kohlenwasserstoffen 14,9 und bei den Ketonen 15,3). Während bei den aliphatischen Verbindungen die Abweichungen vom Durchschnitt etwa gleichmässig¹⁾ auf die ganze Reihe verteilt sind, findet man in der cyclischen Reihe bei den höhergliedrigen Kohlenwasserstoffen und Ketonen von der C-Zahl 15²⁾ an die normale Differenz (16,5–16,7), bei den niedriggliedrigen (von der C-Zahl 9 abwärts) dagegen eine geringere durchschnittliche Differenz von etwa 13 bei den Kohlenwasserstoffen und etwa 14 bei den Ketonen. Im Zusammenhange damit ist auch die Differenz zwischen der analogen aliphatischen und cyclischen Verbindung beim niedrigsten Glied am geringsten (17,9 bzw. 14,6), steigt dann mit einer gewissen Konstanz an³⁾ und besitzt bei den Verbindungen von 15 C-Atomen

¹⁾ Die Differenz zwischen den Mol.-Vol. des Butans und Pentans kann dabei ausser Betracht gelassen werden, da die Dichte des Butans nicht genauer bestimmt wurde (*Ronalds, Soc.* **18**, 61 (1865)).

²⁾ Bei den tieferen Gliedern zwischen 9 und 15 C-Atomen hat man bisher noch keine Vergleichsmöglichkeit zwischen benachbarten Homologen.

³⁾ Schon *G. Le Blas*, Ch. N. **104**, 151 ff. (1911); *Phil. Mag.* [6] **28**, 439 (1914) hat bei den Cyclo-paraffinen bis zum Cyclo-octan festgestellt, dass die Kontraktion des Mol. Vol. (d. h. die Abnahme im Vergleich zu dem der aliphatischen Analoga) mit steigender Ringgliederzahl zunimmt.

aufwärts einen annähernd konstanten Höchstwert (ca. 34 bzw. 31). Das Molekularvolumen der niederen Glieder der cyclischen Reihen ist also relativ (d. h. pro CH_2 -Gruppe) grösser als das der höheren Glieder¹⁾.

Wenn nun der annähernd konstante Wert des Molekularvolumens einer CH_2 -Gruppe in der aliphatischen Reihe (etwa 16,1 bei 20° für die Kohlenwasserstoffe) als Ausdruck für eine gleichförmige räumliche Aufbauregelmässigkeit aliphatischer Ketten aufzufassen ist, so kann man aus dem variierenden Wert des Mol. Vol. der CH_2 -Gruppe cyclischer Verbindungen (in der Reihe der Cycloparaffine 20,4 beim Vier-, 18,8 beim Fünf-, 18,0 beim Sechs-, 17,3 beim Sieben-, 16,8 beim Acht- und 16,1 beim Fünfzehn- und Siebzehning) auf einen Unterschied im räumlichen Aufbauprinzip zwischen niedrigeren und höheren Ringen schliessen.

C. Versuch einer weiteren Klärung des Kohlenstoffringproblems.

Die grosse Beständigkeit der hochgliedrigen Kohlenstoffringe führt also unbedingt dazu, die *Sachse'sche* Modifizierung der zweiten Voraussetzung der *Baeyer'schen* Spannungstheorie als endgültig bewiesen anzunehmen. Denn betrachtet man als selbstverständliche Bedingung der Beständigkeit einer Kohlenstoffverbindung, dass deren Bau eine normale Lagerung der Valenzen erlaubt, so steht es fest, dass bei den Kohlenstoffringen vom Sechsring an aufwärts die Ringglieder in mehr als einer Ebene verteilt sind. Es ist dabei gleichgültig, ob man eine vollständig oder nur annähernd gleichmässige räumliche Verteilung der Substituenten um das Kohlenstoffatom annimmt.

Unvereinbar mit der Lagerung der Ringatome in einer Ebene ist auch das ungleichmässige Ansteigen der Molekularvolumina in den homologen Reihen der cyclischen Verbindungen. Wenn sich die höheren Ringe von den niederen nur durch das Einschleiben neuer CH_2 -Gruppen in den planen Ring unterscheiden würden, so müssten die Änderungen der Molekularvolumina der cyclischen Verbindungen eine ähnliche Stetigkeit aufweisen wie die der aliphatischen. Auf einen gleichmässigen Aufbau der aliphatischen Verbindungen deuten auch die röntgenspektroskopischen Untersuchungen von *Trillat*²⁾, die zur Schlussfolgerung führten, dass die Molekellänge dieser Körper konstant mit der Kohlenstoffzahl zunimmt.

Die Beständigkeitsverhältnisse der gesättigten Kohlenstoffringe können so durchwegs gut erklärt werden. Kleinere relative Unter-

¹⁾ Es ist nicht möglich, das relativ grössere Mol. Vol. der kleineren Ringe ausschliesslich durch die kinetische Energie (im Sinne *Weinberg's*, Kinetische Stereochemie der Kohlenstoffverbindungen, Braunschweig 1914, Seite 47), derselben zu erklären, denn sonst müsste das Mol. Vol. schon vom 5-Ring an „normal“ sein, da auch die Verbrennungswärme bei den 5- bis 7-gliedrigen Ringen in Übereinstimmung mit deren Beständigkeit normal ist.

²⁾ Bl. [4] 39, 20 (1926).

schiede in der Beständigkeit verschieden substituierter Drei- und Vier-
ringe kann man auf die Änderung der Reaktionsfähigkeit und des
„günstigen“ Winkels durch die Substituenten zurückführen. Da man
die Beständigkeit der Ringe durch chemische Reaktionen zu messen
pflegt, ist es natürlich klar, dass die Art der Substitution in einem
Ringe auf die Beständigkeit von einem gewissen Einfluss sein muss,
da sie auch auf die Reaktionsfähigkeit nicht ohne Einwirkung ist.

Es seien schliesslich noch die Verhältnisse der relativen Leichtig-
keit der Ringbildung etwas näher ins Auge gefasst. Um einen zu-
verlässigen Vergleich der Bildungsleichtigkeit von Ringsystemen unter-
einander anstellen zu können, ist es zweckmässig, die Gesamtheit der
Methoden, nach denen ein Ringsystem direkt aus aliphatischen Ver-
bindungen herstellbar ist, wie auch die durchschnittlich dabei zu er-
zielenden Ausbeuten zu berücksichtigen. Die Summe dieser Tatsachen
gäbe dann ein Bild der „relativen Bildungsleichtigkeit“. Geht man
in diesem Sinne vor, so sieht man, dass sich gerade der wenig be-
ständige Vierring und vielleicht noch mehr der relativ unbeständigere
Dreiring nach zahlreichen Methoden und manchmal auch mit relativ
guten Ausbeuten bilden. Im Gegensatze dazu gibt es bisher für alle
über den Siebenring hinausgehenden Ringsysteme nur eine einzige
Cyclisierungsart¹⁾, ausgehend von den entsprechenden Dicarbonsäuren²⁾.

Es ist dadurch die ohnehin schon durch zahlreiche Einzelaus-
nahmen schwer erschütterte Forderung, die oft aus der *Baeyer'schen*
Spannungstheorie abgeleitet wurde, bezüglich des direkten Zusammen-
hanges zwischen der Leichtigkeit der Ringbildung und der Ringbe-
ständigkeit, unbedingt hinfällig geworden. Es stehen jetzt mit dieser
Forderung nicht nur vereinzelt Tatsachen aus der Chemie der niedrig-
gliedrigen Ringsysteme im Widerspruch, sondern unsere ganze Kenntnis
der höhergliedrigen Kohlenstoffringe. Die Beständigkeit (oder
Spannungslosigkeit) ist also nicht die einzige Ursache,
die einen Kohlenstoffring allgemein leicht zugänglich
macht. Man muss noch andere Gründe dafür suchen.

Da die Ringbildung eine chemische Reaktion ist, so erscheint es
selbstverständlich, anzunehmen, dass der Verlauf der Reaktion nicht

¹⁾ Die einzige bisherige Ausnahme könnte die von *Borsche* (B. 57, 1435 (1924))
und von *Wieland* und *Schlichting*, Z. physiol. Ch. 150, 267 (1925) angenommene Cycli-
sationsart bei gewissen Gallensäurederivaten sein, wo sich je nach der noch nicht sicher-
stehenden Konstitution dieser Körper mindestens ein Achtring oder ein höhergliedriger
Kohlenstoffring bilden müsste. Wenn die weitere Untersuchung wirklich das Vor-
liegen eines solchen Ringes ergeben würde, so wäre dessen Bildung dadurch erklärbar,
dass ein Teil (mindestens die Hälfte der C-Atome) des grossen Ringes als Bestandteil
des starren polycyclischen Systems nicht den gleichen Widerstand gegenüber der Ring-
bildung zeigt wie eine rein aliphatische Kette.

²⁾ Es ist bemerkenswert, dass speziell diese Methode für die Gewinnung des Drei-
und Vierringes nicht in Betracht kommt, und zwar aus dem einfachen Grunde, weil
die letzteren Ringsysteme bei der zu deren Bildung nötigen Reaktionstemperatur
wieder zerfallen.

nur von der Art des Endproduktes (dessen Bau, Beständigkeit, Spannungslosigkeit), sondern auch von der des Ausgangskörpers und vom Einfluss der Reaktionsbedingungen auf Ausgangs- und Endkörper abhängen wird. Man kann nun den Einfluss des Ausgangskörpers auf die relative Leichtigkeit der Ringbildung klarer fassen, als es bisher geschehen ist, wenn man die Ringbildung unter den allgemeineren Begriff der Entstehung einer neuen intramolekularen C—C-Bindung stellt, worunter die Bildung der doppelten und dreifachen Kohlenstoffbindung sowie der Kohlenstoffringe zu verstehen ist. Und da sich die Kohlenstoffdoppelbindung leichter bildet als alle Ringsysteme, so kann man bei Berücksichtigung der relativen Bildungsleichtigkeit der Kohlenstoffringe allgemein feststellen, dass die Entstehung einer intramolekularen C—C-Bindung unter gewissen Einschränkungen um so leichter vor sich geht, je näher sich die beiden neu zu verbindenden Kohlenstoffatome in der Kette des Ausgangskörpers stehen. Bis zur Zehnkohlenstoffkette liegt die einzige wichtige Einschränkung dieser Regelmässigkeit in der leichten Bildung des Fünf- und Sechsrings. Letztere Erscheinung kann auf die zweite Tendenz bei der Ringbildung zurückgeführt werden: die Bevorzugung der Bildung spannungsfreier Ringe. Man kann also die gesamten Verhältnisse der Ringbildung in der Hauptsache als Resultante zweier Komponenten auffassen: einer, die die Bildung namentlich der kleinen Ringe, und einer anderen, die die Bildung der spannungsfreien Ringe begünstigt.

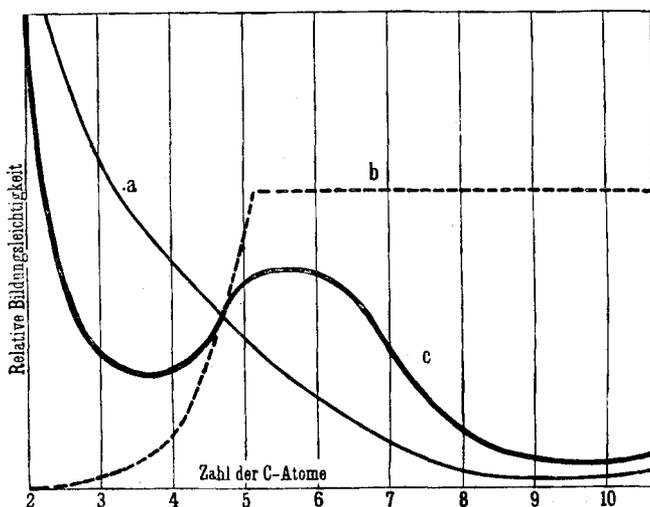


Fig. 3

- a) Hypothetische relative Bildungsleichtigkeit einer intramolekularen C—C-Bindung, abgeleitet aus der Entfernung der C-Atome in der Kette.
- b) Hypothetische relative Bildungsleichtigkeit der Kohlenstoffringe, abgeleitet aus dem Bau des Kohlenstoffatoms.
- c) Tatsächliche relative Bildungsleichtigkeit der Doppelbindung und der Kohlenstoffringe.

Zur besseren Veranschaulichung dieser beiden Einflüsse leistet eine graphische Darstellung gute Dienste. In Figur 3 ist auf der Abszisse die Zahl der C-Atome der Kette eingetragen und die relative Bildungsleichtigkeit soll durch die Ordinate dargestellt werden. Die beiden Kurven *a* und *b* sind die beiden hypothetischen Komponenten der tatsächlichen relativen Bildungsleichtigkeit der Kohlenstoffringe und der Doppelbindung *c*. Die Kurve *a* fällt kontinuierlich mit der zunehmenden Zahl der C-Atome ab. Die Kurve *b* steigt vom Zweiring¹⁾ bis zum Fünfring steil an und bleibt infolge der Spannungslosigkeit der höheren Ringsysteme parallel mit der Abszisse. Da natürlich die Einheit der Bildungsleichtigkeit in einem gewissen Masse willkürlich ist und auch das Grössenverhältnis der beiden Kurven *a* und *b* nicht im absoluten Sinne aufgefasst sein will, so stellt die Kurve *c* der tatsächlichen Bildungsleichtigkeit nicht die mathematisch abgeleitete Resultante dar; es ist dies schon deswegen nicht möglich, weil man den ganz genauen Einfluss der Tendenzen *a* und *b* auf *c* nicht kennt. Die Maxima und Minima der Kurve *c* sind daher dem momentanen Stand der Ringchemie angepasst; am Prinzip unserer Auffassung würde nichts geändert werden, wenn durch die weitere Entwicklung der experimentellen Forschung eine kleine Verschiebung dieser Punkte eintreten sollte. Feststehend ist dagegen der Hauptcharakter der Kurve *c* und die Art ihrer Abhängigkeit von den beiden sich schneidenden Kurven *a* und *b*, die durch ein starkes Vorherrschen der Tendenz *a* gekennzeichnet ist. Der Einfluss, den dagegen der räumliche Bau des C-Atoms auf die relative Leichtigkeit der Ringbildung ausübt, tritt merklich zurück. In dieser Erkenntnis besteht der wesentliche Unterschied unserer Erklärungsweise der relativen Leichtigkeit der Ringbildung und der *Baeyer'schen* Spannungstheorie.

Da vom Zehring angefangen die Ausbeute an cyclischem Keton bei der Salzdestillation wieder ansteigt, so müsste daraus die Schlussfolgerung gezogen werden, dass auch die Kurve *a* vom gleichen Punkte an im Steigen begriffen ist, dass also die Ringbildung in gewissem Sinne eine periodische Funktion der Kettenlänge sei²⁾, wie es schon *Michael*³⁾ für möglich hielt. Auf diesen Umstand soll vorläufig kein besonderer Wert gelegt werden, da es gewagt wäre, aus dem quantitativen Verlauf nur einer Reaktionsart weitgehende Schlussfolgerungen zu ziehen.

Es fragt sich noch, ob man den Einfluss des Ausgangskörpers auf die Ringbildung, der bei obiger Betrachtung nur als Entfernung zwischen den ringbildenden Atomen in der Kette definiert wurde, näher präzi-

¹⁾ Man könnte sie auch erst beim Dreiring beginnen lassen; in diesem Falle würden die Kurven *a* und *c* bei der Doppelbindung zusammentreffen.

²⁾ Es sind vorläufig Anzeichen dafür vorhanden, dass gegen den Zwanzigring bei der Salzzersetzung wieder eine Abnahme der Cyclisierungstendenz stattfindet.

³⁾ *Michael*, J. pr. [2] 49, 26 (1894).

sieren könnte. Man hat schon wiederholt¹⁾²⁾ darauf hingewiesen, dass im räumlichen Bau der aliphatischen Verbindungen oder vielmehr im Unterschied zwischen dem räumlichen Bau der aliphatischen Verbindungen und dem der Ringe die Ursache der verschiedenen relativen Ringbildungsleichtigkeit liege. Es würde auch hervorgehoben, dass bei zunehmender Gliederzahl der Bau der spannungsfreien Ringe immer gekünstelter und die Kombinationsmöglichkeit des Baues der aliphatischen Ketten immer grösser werde, so dass man dadurch die geringe Bildungstendenz der hochgliedrigen Ringe gut erklären könne³⁾. So einleuchtend nun solche Anschauungen sind, so schwierig lassen sie sich genauer begründen. Abgesehen davon, liessen sich noch andere mögliche Ursachen für das Abnehmen der Bildungsleichtigkeit mit zunehmender Gliederzahl anführen, wie z. B. Erhöhung der durch die gleiche chemische Reaktion zu leistenden Arbeit. Es ist noch unsicher, wie weit sich durch chemische Reaktionen über den räumlichen Bau aliphatischer Ketten etwas allgemein Gültiges ermitteln lässt; denn es muss zunächst dabei unbestimmt bleiben, ob das Aneinanderkommen der beiden beim Ringschluss beteiligten Kohlenstoffatome eine Folge des räumlichen Baues oder der Schwingungen der Molekel oder der Ringbildungsreaktion (Reagens, physikalische Bedingungen usw.) sei. Gerade die Natur der chemischen Reaktion, die Eigenschaften der bei der Reaktion beteiligten Körper (Ausgangs- und Endprodukt, sowie Zwischenprodukt) in anderer als der für die Cyclisation wichtigen Beziehung (z. B. sekundäre Zerstörung der Ringverbindung durch Nebenreaktionen) mag in Einzelfällen eine bestimmte Cyclisation zu einem Ausnahmefall stempeln; man bleibt aber im ungewissen, wie weit auch in anderen Fällen der Verlauf einer Ringbildung durch solche nicht immer gut kontrollierbare Ursachen mitbedingt wird.

Es darf daher vielleicht als ein kleiner Fortschritt in der Erkenntnis der Ringbildung betrachtet werden, dass es gelang, die Ringbildungsleichtigkeit als die annähernde Resultante zweier einfacher zahlenmässiger Begriffe darzutun, die in Einzelfällen durch die Natur der chemischen Reaktion eine weitere Modifikation erfahren kann.

Experimenteller Teil.

1. Über die Zersetzung verschiedener dicarbonsaurer Salze.

Glutarsäure.

Aus 150 gr Glutarsäure hergestelltes Thoriumsalz wurde in der schon beschriebenen Weise⁴⁾ zersetzt und einige auf -80° gekühlte Vorlagen vorgeschaltet. In den tiefsiedenden Anteilen der Zersetzungs-

¹⁾ *Michael*, J. pr. [2] **49**, 26 (1894).

²⁾ *Phoockan und Krafft*, B. **25**, 2252 (1892).

³⁾ *Mohr*, J. pr. [2] **98**, 352 (1918).

⁴⁾ *Helv.* **9**, 347 (1926).

produkte konnte mittels Semicarbazid überhaupt kein Keton nachgewiesen werden.

Adipinsäure.

Calciumsalz. 22 gr Adipinsäure wurden ins Calciumsalz verwandelt und dieses bei gewöhnlichem Druck im schwachen Kohlendioxidstrom bei 350—500° zersetzt. Das in mit Eis und Kohlendioxid-Äther gekühlten Vorlagen aufgefangene Destillat wurde in Äther aufgenommen, mit Sodalösung geschüttelt und beträgt nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels 8 gr, wovon 5,5 gr bei etwa 130° sieden und sich durch die Semicarbazonbildung als praktisch reines Cyclopentanon erwiesen. Die Ausbeute an letzterem beträgt somit 43%. Der Rest der Zersetzungsprodukte besteht aus höher siedenden Anteilen.

Thoriumsalz. Aus 25 gr Adipinsäure gewonnenes Thoriumsalz wurde bei gewöhnlichem Druck zersetzt und das Destillat wie beim Calciumsalz aufgefangen und verarbeitet. Vom 7 gr betragenden Destillat sieden 2,2 gr bei etwa 130°, weitere 2,5 gr bei 140—300° und der Rest bleibt als zäher Destillationsrückstand zurück. Die bei 130° siedende Fraktion gibt annähernd quantitativ das Cyclopentanonsemicarbazon vom Smp. 207°, wonach sich eine etwa 15-proz. Ausbeute an Keton berechnet.

Eine Wiederholung dieses Versuches ergab annähernd die gleiche Ausbeute, desgleichen zwei weitere Kontrollversuche, die im Vakuum bei 12 bzw. 100 mm Druck durchgeführt wurden.

Bleisalz. Aus 36,5 gr Adipinsäure hergestelltes Bleisalz lieferte beim fraktionierten Destillieren der Zersetzungsprodukte 7 gr des bei etwa 130° siedenden Anteils, der vollständig ins Cyclopentanonsemicarbazon überführbar war, wonach sich eine Ausbeute von 35% berechnet. Hochsiedende Anteile gab es bei diesem Versuche nur sehr wenig.

Pimelinsäure.

Aus 20 gr Pimelinsäure bereitetes Thoriumsalz wurde im Vakuum zersetzt; das Destillat weist fast ohne Vor- und Nachlauf einen Sdp. von etwa 155° auf (= 10,5 gr) und gibt quantitativ das bei 166° schmelzende Cyclohexanonsemicarbazon entsprechend einer etwa 80-proz. Ausbeute. Eine Wiederholung des Versuchs bei gewöhnlichem Druck gab eine 70-proz. Ausbeute.

Korksäure.

Thoriumsalz. 180 gr Korksäure wurden ins Thoriumsalz umgewandelt und dieses im Vakuum zersetzt. Die Destillation der Zersetzungsprodukte ergab neben einem geringen Vorlauf 54 gr der bei etwa 180° siedenden Hauptfraktion und 20 gr Destillationsrückstand. Eine Probe der Hauptfraktion gibt quantitativ das bei 161° schmel-

zende Semicarbazon des Cyclo-heptanons. Auch die Dichte $d_4^{13} = 0,9482^1)$ weist darauf hin, dass hier annähernd reines Cyclo-heptanon vorliegt. Die Ausbeute beträgt 45%.

Cerosalz. Das Cerosalz aus 30 gr Korksäure wurde im Vakuum zersetzt. Das Resultat der Destillation der Zersetzungsprodukte entspricht dem beim Thoriumsalz erhaltenen. Die Ausbeute an Keton war 45%.

2. Prüfung höhergliederiger cyclischer Verbindungen auf Beständigkeit.

Erhitzen der Ketone mit konzentrierter Salzsäure.

Es wurden in dieser Weise das Cyclo-heptanon, das Cyclo-octanon, das Cyclo-nonanon und die ganze Reihe der cyclischen Ketone vom Cyclo-dodecanon bis zum Cyclo-octadecanon untersucht. Die angewandten Ketonpräparate wurden aus den reinen Semicarbazonen durch Erhitzen mit Oxalsäure oder Salzsäure hergestellt.

Es wurde jeweils eine bestimmte Ketonmenge mit dem 10-fachen Gewichte konzentrierter Salzsäure im Bombenrohre 5 Stunden auf 180° erhitzt. Bei allen Versuchen war ein Teil des Ketons in eine blättrige oder pulverige kohlige Masse verwandelt, die in Äther unlöslich ist und so von dem Reaktionsprodukte getrennt werden konnte. Beim Cyclo-heptanon war so über ein Drittel verkohlt; mit steigendem Molekulargewicht der Ketone nimmt die Kohlebildung²⁾ wesentlich ab. Beim Destillieren der ätherlöslichen Anteile der Reaktionsprodukte bestand die Hauptmenge aus einer Fraktion vom Sdp. des Ausgangsketons und daneben wurde noch ein geringer höhersiedender Anteil erhalten, der dem Sdp. nach dem Kondensationsprodukt aus 2 Mol. Keton entsprechen könnte. Der Destillationsrückstand war jeweils nur gering.

Die Hauptfraktionen wurden ins Semicarbazon verwandelt, das nach dem Umkrystallisieren durch Smp. und Mischprobe in allen Fällen mit dem Ausgangsketon identifiziert werden konnte.

Beim Cyclo-heptadecanon wurde noch ein Versuch bei 200° durchgeführt, ohne dass jedoch das Resultat eine Änderung erfahren hätte.

Erhitzen des Cyclo-heptadecanons mit Thoriumoxyd.

3 gr des Ketons wurden im Vakuum langsam im Laufe von etwa 2 Stunden über eine 50 cm lange Schicht von mit Thoriumoxyd beschlagenem Tonscherben-gries geleitet, die in einem Glasrohr auf 400° erhitzt wurde. Da das Produkt so noch fast vollständig krystallisiert war, wurde das Erhitzen noch einmal bei 400° und dann bei 420° wiederholt. Das Keton war jetzt völlig flüchtig, aber nur schwach gefärbt,

1) Wallach, A. **353**, 318 (1907) gibt $d_4^{21} = 0,9500$ an.

2) Es wurde nicht untersucht, ob es sich dabei um annähernd reinen Kohlenstoff oder noch Wasserstoff- und Sauerstoffhaltige Produkte handelt.

und an den Tonscherben waren geringe Mengen kohligter Zersetzungsprodukte abgeschieden. Das Produkt besass annähernd den unveränderten Sdp. des Cyclo-heptadecanons (ca. 150° bei 0,5 mm). Die Mittelfraktion desselben erstarrte fast vollständig und lieferte glatt das nach einmaligem Umkrystallisieren aus Methylalkohol bei 191° schmelzende Semicarbazon des Ausgangsketons, das durch eine Mischprobe identifiziert werden konnte.

Erhitzen cyclischer Kohlenwasserstoffe mit Jodwasserstoffsäure.

Cyclo-pentadecan. Der Kohlenwasserstoff wurde hergestellt durch Erhitzen des Cyclo-pentadecanon-semicarbazons mit Natriumäthylat nach Wolff¹⁾. Zu diesem Zwecke wurden je 2,5 gr Semicarbazon mit einer Lösung von 1,0 gr Natrium in 14 cm³ Alkohol in einem Bombenrohr 30 Stunden auf 180—190° erhitzt. Bei z. B. nur 8-stündiger Reaktionsdauer war noch ein Teil des Semicarbazons unverändert. Das Reaktionsprodukt wurde in Äther aufgenommen, mit Natronlauge, Salzsäure und Wasser gewaschen und dann bei 1 mm Druck destilliert, nachdem es sich als stickstofffrei erwies. Aus 5 gr Semicarbazon wurden so 2,3 gr eines bei 110—115° siedenden völlig erstarrenden Produkts erhalten, während im Kolben ein bei 230° Ölbadtemperatur noch nicht destillierbarer Rückstand von etwa 1,7 gr zurückbleibt. Das Cyclo-pentadecan schmilzt bei 59—60° und besteht aus einer campherähnlich aussehenden Masse, die nach dem Umkrystallisieren aus Methylalkohol in Form gut ausgebildeter Nadelchen vom Smp. 60—61° erhalten wurde.

0,1169 gr Subst. gaben 0,3670 gr CO₂ und 0,1499 gr H₂O

C ₁₅ H ₃₀	Ber. C 85,60	H 14,40%
	Gef. „ 85,64	„ 14,35%

0,2 gr des Kohlenwasserstoffs wurden im Bombenrohr mit 1 cm³ Jodwasserstoffsäure von $d = 1,96$ und 0,2 gr rotem Phosphor 7 Stunden auf 250° erhitzt. Beim Öffnen des erkalteten Rohres wurde kein Druck beobachtet und ein beträchtlicher Teil des Phosphors war noch unverändert. Der Kohlenwasserstoff war vollständig fest und besass ohne weitere Reinigung den Smp. des Ausgangsmaterials, mit dem er nach der Mischprobe identisch war.

Cyclo-heptadecan. Der Kohlenwasserstoff wurde in der oben beschriebenen Weise aus dem reinen Dihydro-zibeton-semicarbazon vom Smp. 191° hergestellt, wobei die gleichen Beobachtungen gemacht werden konnten. Nach dem Umkrystallisieren aus Methylalkohol oder Aceton (worin es leichter löslich ist) wird das Cyclo-heptadecan in Form prächtiger Nadelchen vom Smp. 64—65° erhalten. Es war nach der Mischprobe identisch mit einem gleichschmelzenden analysierten Präparat von einer anderen Herstellungsart²⁾.

¹⁾ B. 44, 2760 (1911); A. 394, 86 (1914).

²⁾ Vergl. eine spätere Abhanlung.

Beim Erhitzen des Cyclo-heptadecans mit Jodwasserstoffsäure in der oben angegebenen Weise bleibt es vollständig unverändert. Der regenerierte Kohlenwasserstoff ist nach Smp. und Mischprobe 64—65° mit dem Ausgangskörper identisch.

Um zu sehen, ob die Mischproben bei diesen Verbindungen für die Identität beweisend sind, wurde der Smp. eines Gemisches annähernd gleicher Teile von Cyclo-pentadecan und Cyclo-heptadecan bestimmt und zu etwa 40° gefunden. Die Depression beträgt also mindestens 20°.

3. Molekularrefraktion einiger höhergliedriger cyclischer Ketone und Kohlenwasserstoffe.

Um das spezifische Gewicht kleiner Mengen (ca. 0,2—0,3 gr) Substanz bei ca. 70° einfach bestimmen zu können, wurde folgendermassen verfahren. Es ist wichtig, zu verhindern, dass die einmal ins Pyknometer eingesaugte geschmolzene Substanz nicht wieder (auch nur zum Teil) erstarrt, da nach dem Wiederschmelzen Luftblasenbildung eintritt, die nur schwer behoben werden kann. Das Einsaugen der Substanz ins Pyknometer wurde daher in einem geöffneten, auf etwa 70° geheizten Trockenschrank durchgeführt. Das Pyknometer wurde dann auf ein kleines im Trockenschrank bereitstehendes Drahtgestell montiert, wo es durch einen geeignet angebrachten Hebelarm festgehalten wird. Das Gestell wird hierauf rasch in einen wagrecht gestellten doppelwandigen Zylinder gebracht, in dessen äusserem Mantel auf etwa 70° geheiztes Wasser (oder besser Calciumchloridlösung) zirkuliert. Dieser Apparat wird in einfacher Weise so hergestellt, dass man zwei starkwandige Bechergläser oder dazu angefertigte Glaszylinder durch einen Korkstopfen miteinander konzentrisch verbindet und in zwei Bohrungen des Korkstopfens ein Glasröhrensystem einführt, das direkt mit einem Brenner geheizt wird und die Zirkulation der Heizflüssigkeit bewirkt. Der innere Glaszylinder wird mit einem doppelt durchbohrten Korkstopfen verschlossen, in dessen einer Bohrung sich ein Thermometer befindet und in der anderen ein fest eingeklemmtes kurzes Stück Glasrohr, das einem längeren an der äusseren Seite zugeschmolzenen Glasrohr als Führung dient. Am inneren, dem Pyknometer im Zylinder zugekehrten Ende des letzteren Glasrohres ist ein Stückchen Filtrierpapier angebracht, womit von der Pyknometerspitze die überschüssige Substanz bis zur Marke weggesaugt wird.

Cyclo-pentadecan.

$$d_4^{61,5} = 0,8364 \quad n_D^{61,5} = 1,4592 \quad M_D \text{ ber. für } C_{15}H_{30} = 69,26; \text{ gef.} = 68,76$$

Cyclo-heptadecan.

$$d_4^{73,5} = 0,8239 \quad n_D^{73,5} = 1,4540 \quad M_D \text{ ber. für } C_{17}H_{34} = 78,50; \text{ gef.} = 78,33$$

Cyclo-dodecanon.

$$d_4^{66} = 0,9059 \quad n_D^{66} = 1,4571 \quad M_D \text{ ber. für } C_{12}H_{22}O = 55,42; \text{ gef.} = 54,79$$

Cyclo-pentadecanon.

$$d_4^{66} = 0,8973 \quad n_D^{66} = 1,4637 \quad M_D \text{ ber. für } C_{15}H_{26}O = 69,28; \text{ gef.} = 68,95$$

Cyclo-hexadecanon.

$$d_4^{60} = 0,8962 \quad n_D^{60} = 1,4648 \quad M_D \text{ ber. für } C_{16}H_{30}O = 73,89; \text{ gef.} = 73,48$$

Cyclo-heptadecanon.

$$d_4^{70} = 0,8830 \quad n_D^{70} = 1,4602 \quad M_D \text{ ber. für } C_{17}H_{32}O = 78,51; \text{ gef.} = 78,29$$

Cyclo-octadecanon.

$$d_4^{74,5} = 0,8747 \quad n_D^{74,5} = 1,4578 \quad M_D \text{ ber. für } C_{18}H_{34}O = 83,13; \text{ gef.} = 83,04$$

Ob das durchwegs beobachtete negative Dekrement der Molekularrefraktion ein tatsächliches ist, oder nur einer kleinen konstanten Fehlerquelle zugeschrieben werden muss, soll vorläufig dahingestellt bleiben. *Wallach*¹⁾ beobachtete beim Cyclo-octanon und *Ruzicka* und *Brugger*²⁾ beim Cyclo-nonanon gleichfalls ein negatives Inkrement der Molekularrefraktion.

Molekularer Brechungskoeffizient. Im Zusammenhange damit ist es von Interesse, dass nach *Eisenlohr* und *Wöhlisch*³⁾ die molekularen Brechungskoeffizienten ($M \cdot n_D^{20}$) der Cyclo-paraffine vom 3- bis zum 8-Ring-einen mit steigender Ringgliederzahl sukzessive abnehmenden Wert für das Ringdekrement zeigen (von ca. - 5,5 für den Dreiring bis - 1,1 für den Achtring). Im Gegensatz dazu weisen die molekularen Brechungskoeffizienten der 15—18-gliedrigen cyclischen Kohlenwasserstoffe und Ketone Inkremente von ca. + 2 auf⁴⁾.

Ausdehnungskoeffizient des Cyclo-octanons. $d_4^{74} = 0,9162$; nach *Wallach*¹⁾ ist $d_4^{20} = 0,9584$. Danach berechnet sich ein durchschnittlicher Ausdehnungskoeffizient zwischen 20° und 74° zu 0,00078 pro 1°.

4. Tabelle der Dichte der aliphatischen und cyclischen Kohlenwasserstoffe und Ketone bei 20°.

Zur Berechnung der im theoretischen Teil erwähnten Molekularvolumina wurden die aus *Beilstein's* Handbuch der organ. Chemie, IV. Aufl. entnommenen Werte⁵⁾ der Dichte unter Benutzung des Ausdehnungskoeffizienten von 0,0008 auf 20° umgerechnet. Die Werte der höhergliedrigen Verbindungen (vom Neunerring aufwärts) sind von den oben ermittelten ausgehend berechnet. Die Dichte des Cyclo-nonanons ist aus einer gleichzeitig⁶⁾ publizierten Abhandlung entnommen. Bei den aliphatischen Ketonen wurden immer die mit möglichst symmetrischer Lage der Ketogruppe berücksichtigt, obwohl bei Abrundung auf 3 Dezimalen auch die der anderen Isomeren davon kaum eine Abweichung geben. Siehe Tabelle 3 S. 520.

Zusammenfassung der Anschauungen über den gesättigten Kohlenstoffring.

1. Die Kohlenstoffringe mit fünf oder mehr Ringgliedern zeichnen sich im Gegensatz zu den drei- und viergliedrigen Ringsystemen durch eine besondere Beständigkeit gegen Ringaufspaltung aus.

2. Es können nur diejenigen Kohlenstoffringe beständig sein, bei denen die Valenzen der Ringglieder die gleiche Lage einnehmen wie die der aliphatischen Verbindungen, d. h. gleichmässig oder annähernd gleichmässig im Raume verteilt sind.

3. Es lassen sich nur für die beständigen Kohlenstoffringe Raumformeln angeben, die letzterer Forderung entsprechen. Die Ringglieder des Sechsrings und der höhergliedrigen Ringsysteme liegen danach in mehr als einer Ebene verteilt, während für die drei- bis fünfgliedrigen Kohlenstoffringe die Lagerung der Ringglieder in einer Ebene die normalste Bauart darstellt.

1) A. 353, 331 (1907). 2) Helv. 9, 389 (1926). 3) B. 53, 1755 (1920).

4) Auf die Einzelangaben sei hier aus Raumersparnis verzichtet.

5) Soweit nicht durch Zitate andere Quellen angegeben wurden.

6) Helv. 9, 389 (1926).

Tabelle 3

Zahl der C-Atome	Kohlenwasserstoffe		Ketone	
	aliph.	cycl.	aliph.	cycl.
4	0,584	0,688	0,805	0,935
5	0,630	0,745 ¹⁾	0,815	0,948
6	0,660	0,778	0,815	0,948
7	0,681	0,811	0,817	0,950
8	0,703	0,835	0,819	0,958
9	0,718	—	0,824	0,956
10	0,730	—	0,824	—
11	0,741	—	0,826	—
12	0,751	—	—	0,943
13	0,757	—	0,833	—
14	0,765	—	—	—
15	0,769	0,870	0,834	0,934
16	0,775	—	0,838 ²⁾	0,928
17	0,779	0,867	0,837	0,923
18	0,783	—	—	0,918
19	0,787	—	0,839	—
20	0,791	—	—	—
21	0,794	—	—	—
22	0,798	—	—	—
23	—	—	0,848	—

4. Die relative Bildungsleichtigkeit der Kohlenstoffringe ist mit der relativen Beständigkeit derselben nicht direkt proportional.

5. Man kann die Kohlenstoffringe nach der Abnahme ihrer relativen Bildungsleichtigkeit annähernd in folgende drei Gruppen einteilen:

a) 5- und 6-Ring; b) 3-, 4- und 7-Ring und c) 8- und höhergliedrige Ringe. Die Kohlenstoffdoppelbindung besitzt eine grössere Bildungsleichtigkeit als alle Ringverbindungen.

6. Ohne über die räumliche Lagerung aliphatischer Ketten hypothetische Annahmen zu machen, lässt sich die relative Leichtigkeit der Ringbildung (bis zum Zehnering) als Resultante zweier Komponenten auffassen, die durch folgende Annahmen dargestellt werden:

a) Die Entstehung einer intramolekularen C—C-Bindung geht relativ um so leichter vor sich, je näher die neu untereinander in Bindung tretenden Kohlenstoffatome in der Kette des Ausgangskörpers stehen (Hauptkomponente).

b) Die Kohlenstoffringe mit normaler Verteilung der Valenzen der Ringglieder bilden sich relativ leichter als die anderen (Nebenkomponente).

7. Die relative Leichtigkeit der Ringbildung und die relative Ringbeständigkeit wird in Einzelfällen weiter beeinflusst von der Art der zur Beständigkeitsprüfung oder zur Ringdarstellung benützten Reaktion.

Genf, Chemisches Laboratorium der Firma *M. Naef & Co.*, und Zürich, Chem. Institut der Eidgen. Techn. Hochschule.

¹⁾ *Eykman*, nach den Angaben in B. **40**, 3982 (1907).

²⁾ Betrifft die Dichte des Methyl-tetradecyl-ketons (vgl. eine spätere Mitteilung).

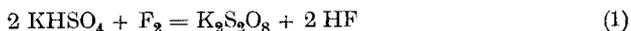
Oxydationen mit Fluor III. Einwirkung von Fluor auf trockene Bisulfate und Sulfate; Nachweis der Fluorsulfonate

von Fr. Fichter und Karl Humpert.

(3. IV. 26.)

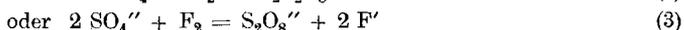
I. Theoretisches.

Die früher¹⁾ aufgestellte Gleichung über die Reaktion zwischen Fluor und Kaliumbisulfat



berücksichtigt den Umstand nicht, dass die Reaktion in wässriger Lösung vollzogen wird, und dass somit auch eine indirekte Wirkung des Fluors denkbar wäre, insofern dieses Halogen mit Wasser, neben Fluorwasserstoff, Wasserstoffperoxyd und ozonisierten Sauerstoff bildet. *A. v. Baeyer* und *V. Villiger*²⁾ erhielten aus starker Schwefelsäure mit Hydroperoxyd Sulfomonopersäure; *A. Rius y Mirò*³⁾ hat aus rauchender Schwefelsäure mit Ozon Perschwefelsäure und Sulfomonopersäure gewonnen; *M. Le Blanc* und *R. Zellmann*⁴⁾ bekamen durch Einwirkung von Kaliumpyrosulfat auf 3-proz. Hydroperoxyd eine Lösung, die alle Persulfatreaktionen gab. Die Entstehung von sauerstoffreichen Abkömmlingen der Schwefelsäure ist also mit Hydroperoxyd und mit Ozon möglich, wengleich die angeführten Reaktionen unter ganz andern Umständen und viel unvollkommener verlaufen, als unsere Persulfatdarstellung. Es war darum notwendig, zu untersuchen, ob Fluorgas auch ohne die Gegenwart von Wasser mit Kaliumsulfat reagieren kann. Die Brauchbarkeit der Gleichung (1) ist übrigens durch die neue Bestimmung der Bildungswärme des Fluorwasserstoffs durch *H. v. Wartenberg* und *O. Fitzner*⁵⁾ ganz wesentlich gefestigt worden.

Es sei nun vorausgeschickt, dass das Experiment die Bildung von Persulfat aus trockenem Bisulfat und Fluorgas bei Ausschluss von Wasser nach Gleichung (1) erwiesen hat. Durch alle diese Erfahrungen gewinnt das viel erörterte Problem der elektrolytischen Persulfatdarstellung⁶⁾ eine neue Beleuchtung. Man kann Gleichung (1) auch mit Ionen schreiben



¹⁾ Helv. **6**, 640 (1923).

²⁾ B. **33**, 124 (1900).

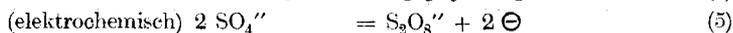
⁵⁾ Z. anorg. Ch. **151**, 313 (1925).

³⁾ Helv. **3**, 358 (1920).

⁴⁾ Z. El. Ch. **29**, 181 (1923).

⁶⁾ Vgl. dazu die klare Besprechung in *F. Færster*, Elektrochemie wässr. Lösungen, 3. Aufl., Leipzig 1922, S. 806.

und dadurch die hohe Elektroaffinität des Fluors klar zum Ausdruck bringen; die Gleichungen (1) und (3) stehen zueinander im selben Verhältnis wie die Gleichungen (4) und (5) über die Persulfatbildung an der Anode



Diese verschiedenen Schreibweisen sind alle gleichberechtigt; man wird die eine oder die andere anwenden, je nach dem Zusammenhang, in welchem die Reaktion betrachtet wird. Im Grunde genommen sind ja alle Vorgänge, die elektrochemischen und die sogenannten rein chemischen, vom Spiel der Elektronen bedingt und also gleicher Art. Wir rauben der Elektrochemie nichts von ihrer ungeheuren Bedeutung, wenn wir versuchen, ihre Glanzleistungen auch mit rein chemischen Mitteln zu vollbringen, um tiefer in das Wesen der Reaktionen einzudringen. Dass zur Nachahmung von anodischen Oxydationen an Platinelektroden das Fluor am besten imstande ist, lehrt ein Blick auf die Potentialtabelle der Anionenbildner, wo Fluor und ozonisierter Sauerstoff mit + 1,9 Volt nebeneinander an der Spitze stehen.

2. Einwirkung von Fluorgas auf festes Kaliumbisulfat.

Um eine Reihe von Versuchen gleichzeitig und unter vergleichbaren Bedingungen durchzuführen, brachten wir Proben von feinst gepulvertem trockenem Kaliumbisulfat in eine Reihe von Schiffchen aus dünnem Goldblech, die nebeneinander in eine flache Kupferschachtel gestellt wurden. Die rechteckige Kupferschachtel besass an den Schmalseiten kupferne Zu- und Ableitungsröhren, mit konusförmigen Ansätzen zur Verbindung mit dem Fluorapparat und mit kupfernen Trockenröhren; sie war durch einen ebenen Deckel verschlossen, der mit Schraubzwingen an den Schalenrand angedrückt und durch einen dazwischen gelegten Bleidraht gedichtet wurde.

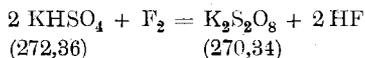
Dauer der Fluorbehandlung: 13 Stunden

Angewandte Substanz . . .	0,3788	0,5104	0,8517
Gewicht des Produkts . . .	0,3838	0,5178	—
Gewichtszunahme in gr . . .	0,0050	0,0071	—
„ „ in % . . .	1,32	1,45	—
Verbrauch an 0,1-n. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	22,41 cm ³	28,66 cm ³	12,73 cm ³
Gehalt an $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$	79,96 %	68,40 %	20,27 %

Die qualitativen Reaktionen des mit Fluor behandelten Salzes sind folgende:

1. Kaliumjodidlösung scheidet sofort etwas Jod aus, dessen Menge sich beim Stehen, rascher beim Erwärmen erheblich vermehrt;
2. Silbernitratlösung gibt sofort schwarzes Silberperoxyd;
3. Manganochloridlösung gibt beim Erwärmen braunschwarzes Mangandioxyd-hydrat;
4. Verdünnte Manganosulfatlösung wird schwach violett.

Die Reaktionen 1—3 beweisen die Gegenwart von Persulfat; auf die Reaktion 4 kommen wir in einer späteren Abhandlung zurück. Die oben berechneten Prozentgehalte an Kaliumpersulfat entsprechen eigentlich der Summe aller vorhandenen Oxydationsmittel, die Jod freimachen (z. B. auch Sulfomonopersäure), und geben ein zu günstiges Bild vom Persulfatgehalt. Die Präparate enthalten ausserdem noch Fluorverbindungen, trotzdem sie durch Stehen im Vakuum von freier Flussäure befreit waren, und reagieren stark sauer. Der Gleichung



nach sollte durch die Behandlung mit Fluor eine geringe Gewichtsverminderung um 0,74% eintreten, nicht aber eine Gewichtsvermehrung.

Die Ausbeuten an Persulfat sind bei derartigen Versuchen, namentlich bei Bearbeitung grösserer Portionen, ziemlich unregelmässig; das kommt davon her, dass das fein gepulverte Kaliumbisulfat meist so heftig unter Erwärmung reagiert, dass es schon nach 15—20 Minuten zu einer schmierigen, reichlich Flussäurenebel ausstossenden Masse zusammenbackt. Am besten gelingt die Fluorbehandlung mit dünn aufgestreuten Lagen von Kaliumbisulfatpulver, die nach einer ersten Einwirkung nochmals gründlich gepulvert werden. So gelangten wir auch mit einer etwas grösseren Portion zu einem Persulfatgehalt von 31,17%.

3. Einwirkung von Fluorgas auf trockenes neutrales Kaliumsulfat.

Bei diesen Versuchen hatten wir mit der Schwierigkeit zu kämpfen, dass das aus dem amerikanischen Apparat stammende Fluor stets Fluorwasserstoffgas enthält, wodurch die Grundbedingung des Versuchs, die Anwendung säurefreien, neutralen Kaliumsulfats, erschüttert wurde. Mit ungereinigtem Fluor verlief darum die Reaktion ähnlich, wie wenn Kaliumbisulfat angewandt worden wäre, unter Bildung von Persulfat usw. Schliesslich gelang es, flussäurefreies Fluor zu bekommen mit folgender Anordnung. Das rohe Fluorgas passierte zuerst eine Kupferrohrschlange und dann zwei aus Kupfer konstruierte Waschflaschen, die mit körnigem, scharf getrocknetem neutralem Kaliumfluorid beschickt waren; alle drei Waschapparate wurden mit Eis-Kochsalzmischung gekühlt. Das gereinigte Fluor gelangte dann in die Kupferschachtel mit neutralem Kaliumsulfat in Goldschiffchen; hinter der Schachtel sorgte eine letzte Kupferwaschflasche mit Kaliumfluorid gegen das Eindringen der Luftfeuchtigkeit. Beim Arbeiten mit diesem Apparat war nun keine Einwirkung des Fluorgases auf neutrales Kaliumsulfat festzuhalten. Mit neutralem, trockenem Ammoniumsulfat und gereinigtem Fluorgas liess sich ebenso wenig eine in Betracht fallende Oxydation beobachten; diese Versuche

fallen aber noch unregelmässiger aus als die mit Kaliumsulfat, wegen der grossen Leichtigkeit, mit der Ammoniumsulfat Fluorwasserstoff bindet, wovon im nächsten Abschnitt die Rede ist.

4. Nachweis der Bildung von Fluorsulfonaten bei der Einwirkung von Fluor auf Sulfate und Bisulfate.

Schon bei der Darstellung von Kaliumpersulfat aus Kaliumbisulfatlösung mit Fluor und von Ammoniumpersulfat aus Ammoniumbisulfatlösung mit Fluor war uns aufgefallen, dass die zuerst auskrystallisierenden rohen Persulfate hartnäckig Fluorverbindungen zurückhielten. Wir dachten zunächst an die schwer löslichen Bifluoride, allein es gelang uns bald, nachzuweisen, dass es sich hauptsächlich um die Salze der von *T. E. Thorpe* und *W. Kirman*¹⁾ entdeckten und von *Wilhelm Traube*²⁾ und seinen Schülern gründlich untersuchten Fluorsulfonsäure HSO_3F handelt. Wir zerstörten zu diesem Zweck die Persulfate z. B. in mit rohem Fluor behandelten Proben von Kaliumsulfat durch Reduktion in alkalischer Lösung³⁾ mit *Devarda'scher* Legierung, und erhielten dann mit Nitron-acetat einen fein krystallinischen, schwach gelblichen Niederschlag von Nitron-fluorsulfonat⁴⁾. Zur Sulfationbestimmung wurde das Präparat in der Platinschale wiederholt mit Salzsäure abgedampft; die Fluorbestimmung wurde gasvolumetrisch⁵⁾ durchgeführt, die Stickstoffbestimmung nach *Dumas*.

0,6271 gr Subst.	gaben	0,3506 gr BaSO_4
0,7902 gr Subst.	gaben	0,4401 gr BaSO_4
1,6328 gr Subst.	gaben	23,60 cm^3 SiF_4 (20°, 735 mm)
0,3382 gr Subst.	gaben	42,80 cm^3 N_2 (25°, 730 mm)
$\text{C}_{20}\text{H}_{17}\text{N}_4 \cdot \text{SO}_3\text{F}$	Ber.	SO_4 19,42 F 4,61 N 13,59%
	Gef.	„ 19,01; 19,09 „ 4,42 „ 13,48%

Eine oberflächliche Bestimmung der Löslichkeit des Nitron-fluorsulfonats bei Gegenwart eines Überschusses von Nitronacetat zeigt, dass bei 0° in 100 cm^3 sich 0,0054 gr des Salzes lösen; man kann den Niederschlag also auch zu ungefähren quantitativen Bestimmungen brauchen, indem man unter Berücksichtigung des Volumens eine Korrektion für den gelösten Anteil anbringt.

Wie schon *Wilhelm Traube* hervorhob, bildet sich das Ammoniumsalz der Fluorsulfonsäure besonders leicht. In Übereinstimmung damit fanden wir auch, dass mit fluorwasserstoffhaltigem Fluor behandelte Ammoniumsulfatpräparate speziell viel Fluorsulfonat enthalten. Aber auch bei der Behandlung der Kaliumsalze der Schwefelsäure mit Fluor wird reichlich Fluorwasserstoff als Fluorsulfonat gebunden. Wir

1) *Z. anorg. Ch.* **3**, 63 (1893).

2) *B.* **46**, 2525 (1913); *B.* **52**, 1272 (1919); *B.* **57**, 1038 (1924).

3) In der die Fluorsulfonate beständiger sind als in saurer Lösung.

4) *W. Traube*, *B.* **52**, 1276 (1919).

5) *O. W. F. Oettel*, s. *W. Hempel*, *Gasanal. Methoden*, 3. Aufl. (1900), S. 342. Vgl. auch *E. Brunner*, *Helv.* **3**, 822 (1920).

haben uns beispielsweise lange bemüht, durch Wägung der Salze vor und nach der Fluorbehandlung und durch Bestimmung des aktiven Sauerstoffs den Verlauf der Reaktion zu ermitteln. Namentlich solange wir die Bedeutung des Fluorwassergehaltes im rohen Fluor unterschätzten, hielten wir eine Einwirkung von Fluor auf neutrales Kaliumsulfat etwa nach der Gleichung (6)



für möglich; das Verhältnis des aktiven Sauerstoffs zur Gewichtszunahme müsste dann $16:38 = 0,421$ betragen, aber wir fanden im günstigsten Falle ca. 0.25. Als wir erkannten, dass nur die Flusssäure im rohen Fluor durch Bildung von Bisulfat die Reaktion ermöglichte, liess sich eine ungefähre Gleichung aufstellen



nach welcher das Verhältnis des aktiven Sauerstoffs zur Gewichtszunahme $16:60 = 0,266$, der Gehalt an Kaliumfluorsulfonat 23,70% sein sollte. Die beobachteten Werte des Gewichtsverhältnisses liegen zwischen 0,21 und 0,25, die Werte des Gehalts an Kaliumfluorsulfonat zwischen 15 und 18%, wonach also obige Gleichung den Verlauf einigermaßen richtig wiedergibt.

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, März 1926.

Bei der Redaktion eingelaufene Bücher:

Livres reçus par la Rédaction:

Chemical Reviews, Vol. II, number 4, January 1926, published quarterly for The American chemical Society by The Williams & Wilkins Co., Baltimore, U.S.A.

Das mikroskopische Schrifttum, eine Bibliographie der für den Mikroskopiker wichtigsten Literatur des In- und Auslandes, zugleich Bücherverzeichnis der Deutschen Mikrobiologischen Gesellschaft, herausgeg. v. Dr. *Georg Stehli*. Geschäftsstelle des Mikrokosmos; *Fränkelsche* Verlagsbuchhandlung, Stuttgart. Preis M. 5.50.

Biochemische Tagesfragen, Bd. IV. Über den Blutfarbstoff, von *William Küster*. Stuttgart, Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft m. b. H. Preis M. 1.50.

Jahresbericht der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft 1925.

Auch im Jahre 1925 hat sich der Mitgliederbestand der Schweiz. Chemischen Gesellschaft etwas vermehrt. Sie hat drei ordentliche Mitglieder zu Ehrenmitgliedern ernannt. Die Zahl der ordentlichen Mitglieder stieg von 721 am 31. Dezember 1924 auf 743 am 31. Dezember 1925 an. Neueintritte erfolgten 55, der Abgang infolge Austritt aus der Gesellschaft, oder infolge Ablebens, oder Übertritt zu ausserordentlichen Mitgliedern, bezw. Ehrenmitgliedern betrug 33.

Die Zahl der ausserordentlichen Mitglieder nahm um 13 zu, und ist heute 96. Zusammen mit drei Ehrenmitgliedern hat der Bestand unserer Gesellschaft am 31. Dezember 1925 die Zahl von 842 erreicht.

Den „*Helvetica Chimica Acta*“ sind auch im Jahre 1925 zahlreiche wissenschaftliche Arbeiten zugeflossen, und ihr Umfang hält sich mit 952 Druckseiten fast auf der Höhe des Vorjahres. Die Kosten der Zeitschrift beliefen sich auf ca. Fr. 20,675.—. Dank der gewährten Bundessubvention, einer grösseren Zuwendung der Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel, einer solchen der Schweiz. Gesellschaft für Chem. Industrie, und der durch die in der Zeitschrift erschienenen Inserate erzielten Einnahmen, war es möglich, die erheblichen Druckkosten, die durch die Mitgliederbeiträge allein nicht gedeckt werden könnten, zu bestreiten. Wir möchten auch an dieser Stelle den genannten Gebern unsern aufrichtigsten Dank aussprechen.

Die Schweiz. Chemische Gesellschaft hat auch im vergangenen Jahre zwei wissenschaftliche Sitzungen abgehalten. Eine am 24.-25. April in Thun; an dieser beteiligte sich auch die Schweiz. Gesellschaft für Chemische Industrie. Anschliessend an die wissenschaftlichen Verhandlungen wurden die Schweiz. Munitionswerkstätten in Wimmis und die Fetthärtungsfabrik Astra in Glockenthal bei Thun besucht.

Die zweite Versammlung unserer Gesellschaft fand anlässlich der Tagung der Schweiz. Naturforschenden Gesellschaft im August in Aarau statt.

In Anerkennung der ausserordentlichen Verdienste, welche sich Herr Prof. Dr. *Fichter* in Basel als Redaktor der „*Helvetica Chimica Acta*“, Herr Dir. Dr. *G. Engi* in Basel als Schatzmeister der Gesellschaft, und Herr Prof. Dr. *Billeter* in Neuenburg als Gründer und Förderer der Gesellschaft um diese erworben haben, sind die genannten Herren zu Ehrenmitgliedern ernannt worden.

Der Vorstand, dessen Amtsdauer am 1. April 1926 abgelaufen ist, bestand im verfloffenen Jahre aus den Herren

Prof. *P. Karrer*, Zürich, Präsident.
Prof. *H. Rivier*, Neuchâtel, Vize-Präsident.
Dir. Dr. *G. Engi*, Basel, Schatzmeister.
Prof. *F. Fichter*, Basel.
Dir. Dr. *Détraz*, Chippis.

Zum Schlusse ist es uns eine angenehme Pflicht, allen denen, welche in dem verfloffenen Jahre zu dem Gedeihen der Gesellschaft beigetragen haben, unsern besten Dank auszusprechen.

Im Namen des Vorstandes:
P. Karrer.

Zürich, 27. Februar 1926.

Bericht zur Jahresrechnung per 31. Dezember 1925.

Aktiven.

Das Gesamtvermögen der Gesellschaft per 31. Dezember 1925 beträgt	Fr. 57 058.50
und stellt sich aus folgenden Beständen zusammen:	
Wertschriften lt. Inventar per 31. Dezember 1925	Fr. 9 625.—
Marchzinsen auf Wertschriften per 31. Dezember 1925	„ 118.90
Bar in der Kasse per 31. Dezember 1925	„ 2 318.45
Guthaben auf Postcheck-Konto per 31. Dezember 1925	„ 7 511.—
Guthaben bei der Basler Handelsbank per 31. Dezember 1925 . .	„ 36 116.90
Ausstehende Rechnungen für Inserate H. C. A. per 31. Dezember 1925	„ 512.25
Ausstehende Beiträge per 31. Dezember 1925	„ 856.—
	Fr. 57 058.50

Der Wertschriften-Bestand ist zum Börsenkurse per 31. Dezember 1925 bewertet und ergab einen Kursgewinn von Fr. 357.50, welche zu Gunsten des Allgemeinen Fonds verbucht wurden.

Da in den Aktiven die bis 31. Dezember 1925 eingegangenen Beiträge für das Jahr 1926 enthalten sind, so ist auf dem Gesamtbetrag der Aktiven von Fr. 57 058.50 der unter den Passiven eingesetzte Betrag von „ 7 174.80 in Abzug zu bringen, sodass das wirkliche Vermögen per 31. Dezember 1925 beträgt. Fr. 49 883.70

Das Vermögen betrug am 31. Dezember 1924	Fr. 34 391.05
„ „ „ „ 31. Dezember 1925	„ 49 883.70
Das Vermögen hat zugenommen um	Fr. 15 492.65

Passiven.

Die Passiven der Gesellschaft, welche sich aus den bestehenden vier Fonds, sowie den per 31. Dezember 1925 eingegangenen Beiträgen für das Jahr 1926 zusammensetzen, weisen per Ende des Jahres folgende Bestände auf:

Zeitschrift-Fonds	Fr. 32 685.30
Allgemeiner Fonds	„ 9 117.45
Spezial-Fonds	„ 6 009.15
Werner-Fonds	„ 2 071.80
Beiträge für das Jahr 1926	„ 7 174.80
	Fr. 57 058.50

Zeitschrift-Fonds.

Das Geschäftsjahr 1925 hat mit einem Saldo von. Fr. 18 437.65 begonnen.

An Einnahmen sind zu verzeichnen:

Storno Beiträge per 1925	Fr. 6 692.—
Beiträge und Abonnements	„ 25 491.75
Diverse Zuwendungen laut Aufstellung	„ 5 500.—
Konto-Korrent Zinsen der Basler Handelsbank per 1925	„ 1 116.90
Inserate in der H. C. A. per 1925	„ 7 150.—
Ausstehende Rechnungen für Inserate in der H. C. A. per 31. Dezember 1925	„ 512.25
Anteil an ausstehende Beiträge per 31. Dezember 1925	„ 776.— „ 47 238.90

Übertrag Fr. 65 676.55

	Übertrag	Fr. 65 676.55
Die Ausgaben erforderten	Fr. 24 385.95	
Storno ausstehende Beiträge per 1924	„ 452.—	
Storno ausstehende Rechnungen für Inserate per 31. Dezember 1924	„ 978.50	
Per 31. Dezember 1925 eingegangene Beiträge für das Jahr 1926	„ 7 174.80	„ 32 991.25
sodass per 31. Dezember 1925 ein Saldo von		<u>Fr. 32 685.30</u>

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.—
	<u>Fr. 5 500.—</u>

Den verehrten Gönnern und Förderern der Zeitschrift sei auch an dieser Stelle der verbindlichste Dank ausgesprochen.

Der Saldo hat um Fr. 14 247.65 zugenommen. — Zu diesem günstigen Ergebnisse haben beigetragen: die Inserate mit Fr. 6 700.—, die Zuwendungen von Fr. 5 500.—, Erhöhung des Beitrages um Fr. 2.— mit ca. Fr. 1 600.—; sodann verzeichnet die Abrechnung des Verlages Georg & Cie. auch für dieses Jahr eine Zunahme von Fr. 1 100.—. Auch haben die Kosten der Zeitschrift ca. Fr. 1 500.— weniger erfordert, als in 1924, was den Abschluss wesentlich verbessern half.

Allgemeiner Fonds.

Am 1. Januar 1925 stellten sich die Mittel dieses Fonds auf	Fr. 8 246.10
Die Einnahmen betragen	Fr. 2 528.45
Kursgewinn auf Wertschriften-Bestand	„ 357.50
	<u>„ 2 885.95</u>
	Fr. 11 132.05
Die Ausgaben beliefen sich auf	„ 2 014.60
Saldo per 31. Dezember 1925:	<u>Fr. 9 117.45</u>

Die Auslagen für Drucksachen, Porti und Honorar sind im gleichen Verhältnis wie 1924.

Dieser Fonds hat um Fr. 871.35 zugenommen.

Spezial-Fonds.

Per 1. Januar 1925 ergab sich ein Saldo von	Fr. 5 734.15
Die Einnahmen per 1925 aus Anteil an Beiträgen betragen	„ 275.—
sodass per 31. Dezember 1925 ein Saldo von	<u>Fr. 6 009.15</u>

zur Verfügung steht.

Zunahme: Fr. 275.—.

Werner-Fonds.

Der Saldo per 1. Januar 1925 betrug	Fr. 1 973.15
und erhöhte sich um die Zinsen von 5% p. a. von	„ 98.65
	<u>Fr. 2 071.80</u>

Zunahme: Fr. 98.65.

30. Januar 1926.

Der Schatzmeister:
(sign.) Dr. G. Engi.

Über Isopren und Kautschuk

9. Mitteilung ¹⁾

Über die Bildung von Cyclokautschuk aus Kautschukhydrohalogeniden

von H. Staudinger und W. Widmer ²⁾.

(26. III. 26.)

Um in die Konstitution organischer Kolloide einzudringen, ist es wichtig, dort dieselben Methoden anzuwenden, die zur Bestimmung der Bindungsart der Atome bei niedermolekular dispersen Verbindungen geführt haben. Man sucht also mit den Kolloiden durch Umwandlung andere bekannte Körper herzustellen. Für die Beurteilung der Konstitution des Kautschuks wäre es deshalb von grossem Interesse, wenn man Hydrokautschuk nach verschiedenen Methoden erhalten könnte. Die früher beschriebenen katalytischen Reduktionsmethoden führten zu einem kolloiden Paraffinkohlenwasserstoff; dasselbe Produkt sollte nun durch Reduktion der Kautschukhydrohalogenide zu erhalten sein. Die Umwandlung von Kautschukhydrohalogeniden in homologe Hydrokautschuke — in den Methyl- und Äthylhydrokautschuk — mittelst Zinkäthyl ist in der 7. Mitteilung ³⁾ beschrieben. Mit der Reduktion der Kautschukhydrohalogenide mit Zinkstaub und Eisessig beschäftigten sich schon *Harries* und *Evers* ⁴⁾. Nach den dortigen Angaben wird als Reduktionsprodukt in Chloroformlösung mit Zinkstaub bei Gegenwart von Essigsäure ein sauerstoffhaltiger Körper erhalten, in Äthylchlorid dagegen ein halogen- und sauerstoffreies Reduktionsprodukt der Zusammensetzung $C_{35}H_{62}$ oder $C_{40}H_{70}$, das als α -Hydrokautschuk bezeichnet wird. Das Produkt ist also nur ein ganz partiell reduzierter Kautschuk; nach den dortigen Angaben hätte eine Kautschukmolekel $C_{35}H_{56}$ nur drei statt sieben Molekeln Wasserstoff aufgenommen. Dieser α -Hydrokautschuk soll nach den Angaben der Autoren im Vakuum unzersetzt destillierbar sein. Eine Wiederholung dieser Versuche ergab vollständig andere Resultate.

Wir beabsichtigten anfangs durch langdauernde Reduktion bei Gegenwart von Chlorwasserstoff, resp. Bromwasserstoff die Reduktion vollständiger als in der oben genannten Arbeit zu gestalten und so

¹⁾ 8. Mitt. vergl. Z. angew. Ch. **38**, 226 (1925); 7. Mitt. vergl. Helv. **7**, 842 (1924).

²⁾ Vergl. *W. Widmer*, Diss. 1925.

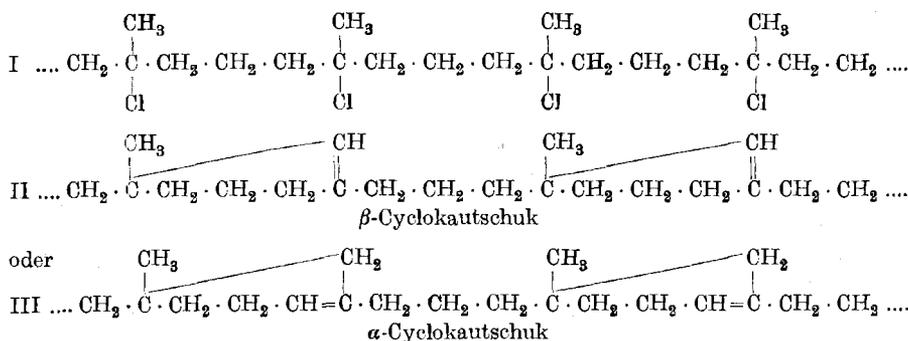
³⁾ Helv. **7**, 842 (1924).

⁴⁾ *Harries* und *Evers*, C. **1921**, III, 1358; Wissensch. Veröff. a. d. Siemens-Konzern I, 87. Die genaueren Angaben vergl. *W. Widmer*, Diss. Zürich 1925; hauptsächlich ist das experimentelle Material in der nachstehenden Publikation nur kurz angegeben.

zu dem völlig hydrierten Hydrokautschuk zu kommen. Wir erhielten auch bei langdauernder Reaktion *kein Reduktionsprodukt, sondern Umlagerungsprodukte des Kautschuks.*

Über die Bildung von Poly-cyclokautschuk.

Wenn man Kautschuk-hydrochlorid resp. -bromid mit Zinkstaub in kochender Toluollösung oder sonst einem höhersiedenden Lösungsmittel behandelt, ohne Chlorwasserstoff einzuleiten, so kann durch Zusatz von Alkohol ein Produkt ausgefällt werden, das dem Kautschuk isomer ist, das sich von demselben ausser durch seine physikalischen Eigenschaften chemisch dadurch unterscheidet, dass die Hälfte der Doppelbindungen verloren gegangen sind. Für diese Körper schlagen wir die Bezeichnung Mono-cyclokautschuk vor und erteilen demselben folgende Konstitution, da, wie nachher nachgewiesen werden soll, Ringschluss eingetreten ist.



Behandelt man dagegen den Kautschuk, resp. das Kautschuk-hydrochlorid mit Zinkstaub unter weiterm Einleiten von Halogenwasserstoff, so tritt weitere Cyclisierung ein, die man daran feststellen kann, dass das Reduktionsprodukt immer gesättigter wird, und schliesslich erhält man einen Poly-cyclokautschuk, bei dem auf ca. vier Isoprenmolekeln nur eine Doppelbindung vorhanden ist. Einen völlig cyclisierten Kautschuk unter Wegnahme dieser letzten Doppelbindung herzustellen ist uns auch bei langandauernder Einwirkung von Chlorwasserstoff und Zinkstaub nicht gelungen. Wie diese weitere Cyclisierung erfolgt, dafür lässt sich vorläufig keine Formel aufstellen.

Ebenso lässt sich nicht erklären, warum auch bei lang dauernder Einwirkung kein völlig cyclisiertes, also völlig gesättigtes Produkt erhalten werden kann. Angeführt sei hier, dass beim Erhitzen des Kautschuks, wie in der nächsten Arbeit gezeigt werden soll, ebenfalls Cyclisierung erfolgt; das dort erhaltene Produkt ist aber etwas gesättigter, es enthält auf fünf Isoprenmolekeln eine Doppelbindung.

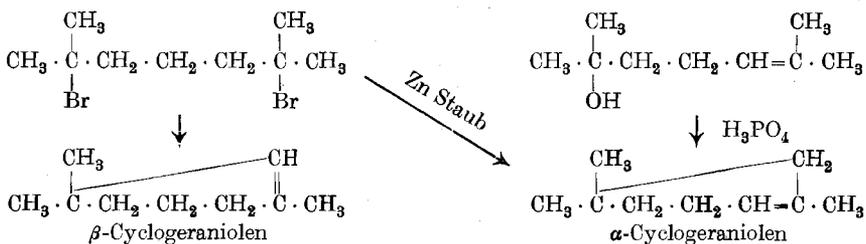
Dem erhaltenen Poly-cyclokautschuk wird die Formel $\text{C}_{20}\text{H}_{32}$ erteilt mit einer Doppelbindung. Dabei soll selbstverständlich nichts

über die Molekelgrösse gesagt werden, dieselbe ist viel grösser als diesem Grundelement entspricht, ja es kann nicht einmal behauptet werden, dass dieser Komplex ein regelmässig wiederkehrender Teil der Molekel ist, die Beobachtungen sind vielmehr so zu deuten, dass es nach dem angegebenen Verfahren gelingt, ca. $\frac{3}{4}$ der Doppelbindungen des Kautschuks zu entfernen.

Es sei hier erwähnt, dass wir auch Versuche machten mit andern Metallen diese Reduktion, resp. Cyclisierung durchzuführen. Mit Zinkspänen, Eisen- und Zinnpulver erhält man ähnliche, doch nicht so reine Produkte; Aluminiumbronze und Magnesiumpulver wirken dagegen kaum ein, so dass die Reduktionsprodukte noch stark halogenhaltig sind¹⁾.

Die Einwirkung von Zinkstaub auf aliphatische Halogenderivate.

Zur Untersuchung der Umwandlungen, die bei Einwirkung von Zinkstaub auf Kautschuk-hydrohalogenide stattfinden, untersuchten wir diegleiche Umsetzung bei analoggebauten aliphatischen Halogenderivaten. Das 2,6-Dimethyl-2,6-dibrom-heptan, das nach den Angaben von *C. Harries* und *R. Weil*²⁾ aus Methylheptenon leicht herstellbar ist, stellt gewissermassen ein Bruchstück der Kautschuk-hydrohalogenide dar. Unterwirft man dieses der gleichen Behandlung mit Zinkstaub und Salzsäure in Benzol, so entsteht auch bei langer Einwirkung von Halogenwasserstoff kein Reduktionsprodukt, sondern das Cyclogeraniolen C_9H_{16} , also derselbe Kohlenwasserstoff, den man auch aus 2,6-Dimethylhepten(2)-ol(6) durch Wasserabspaltung mittelst Phosphorsäure erhalten hat.

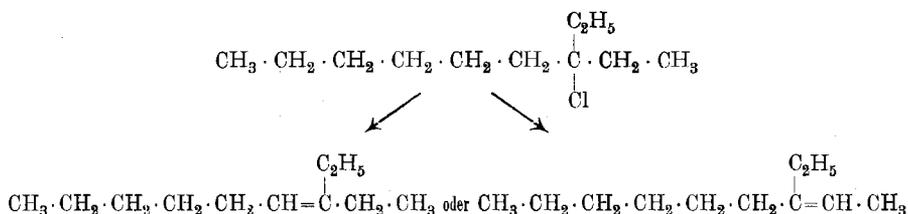


Wahrscheinlich liegt ein Gemisch von α - und β -Produkt vor. Das α -Cyclogeraniolen konnte nach *Wallach's* Angabe als Nitrosat sicher charakterisiert werden. Aus dieser Reaktion erfolgt die oben angegebene Formulierung für den Mono-cyclokautschuk; einzig ist die Lage der Doppelbindung dabei unentschieden und es ist unsicher, ob ein dem α -Cyclogeraniolen entsprechender α -Cyclokautschuk oder ein β -Cyclokautschuk anzunehmen ist.

¹⁾ Dagegen wird Kautschuk wahrscheinlich durch Säuren cyclisiert, doch unterscheidet sich der neuerdings von *F. Kirchhof* und *O. Matulke*, B. **57**, 1266 (1924), hergestellte „Schwefelsaure Kautschuk“ von den obigen Poly-cyclokautschuken durch seine Unlöslichkeit.

²⁾ Vergl. *Harries* und *Weil*, B. **37**, 848 (1904).

Für die Cyclisierung ist es notwendig, dass eine zweite Doppelbindung vorhanden ist, resp. ein Halogenatom in 4-Stellung zu dem Ersten. Behandelt man nämlich das 3-Äthyl-3-chlor-nonan, das durch Behandeln von Heptylsäure-ester mit Äthylmagnesiumbromid zugänglich ist, mit Zinkstaub und Halogenwasserstoff, so erfolgt hier keine Cyclisierung, sondern es entsteht ein Undecen, das eine der beiden folgenden Formeln besitzen muss. Eine Konstitutionsaufklärung wurde nicht weiter ausgeführt.



Dass bei dieser Reaktion noch kompliziertere Kondensationen stattfinden können, zeigt die Einwirkung von Zinkstaub und Salzsäure auf die Dipenten-dihydrohaloide. Dort wurde neben einem einfachen Terpen auch ein Diterpen erhalten; wie die Kondensation stattfindet, wurde bis jetzt nicht untersucht. Beide Terpene sind Gemische. Das einfache Terpen besteht aus einem Gemisch von einem bicyclischen Produkt der Zusammensetzung $\text{C}_{10}\text{H}_{16}$ und einem Kohlenwasserstoff $\text{C}_{10}\text{H}_{18}$. In dem Diterpen muss nach der Refraktion zu urteilen ein Gemisch eines bicyclischen und tricyclischen Kohlenwasserstoffs vorliegen mit zwei, resp. drei Doppelbindungen.

Das Studium der Einwirkung von Zinkstaub und Halogenwasserstoffen auf andere aliphatische Halogenderivate ist in Aussicht genommen.

Eigenschaften des Poly-cyclokautechuks.

Einen weitem Einblick in die Konstitution des Poly-cyclokautechuks gibt die Bestimmung seiner Dichte und Molekularrefraktion.

Die Dichte ist infolge der Cyclisierung grösser als die des Kautschuks und es ist ja auch in andern Fällen, z. B. bei den Terpenen und Sesquiterpenen bekannt, dass Ringschluss unter Verschwinden der Doppelbindung mit einer Vermehrung der Dichte verbunden ist.

$$\text{Poly-cyclokautechuk } D_4^{17} = 0,992 \quad \text{Kautschuk}^1) D_4^{17} = 0,920$$

analog

$$\text{Pinen } D = 0,862; \quad \text{Limonen } D = 0,845; \quad \text{Myrcen } D = 0,803$$

Auch die Molekularrefraktion zeigt das Verschwinden der Doppelbindungen an und steht mit der berechneten in guter Übereinstimmung.

¹⁾ Siehe Fussnote 1 auf Seite 533.

Poly-cyclokautschuk $n_D^{17} = 1,5387$ Kautschuk $n_D^{16} = 1,5222$

$M_{D(100)}$ $(C_5H_8)_4 + 1$ Ber. 31,36 Gef. Poly-cyclokautschuk 31,56
 $(C_5H_8)_4 + 4$ Ber. 32,28 Gef. Kautschuk 32,19¹⁾

Weiter ist die Verbrennungswärme des Poly-cyclokautschuks, nach einer Bestimmung von Prof. Dr. *Schlöpfer*, geringer als die des Kautschuks.

Poly-cyclokautschuk²⁾ . . . 10500 Cal

Kautschuk³⁾ 10700 Cal

Darnach verläuft die Cyclisierung, wie zu erwarten war, exotherm.

Bei der Hydrierung des Poly-cyclokautschuks $(C_{20}H_{32})_x$ mit Nickel als Katalysator bei 270° und hohem Wasserstoffdruck, also unter denselben Bedingungen, unter denen Kautschuk $(C_5H_8)_x$ in Hydrokautschuk $(C_5H_{10})_x$ übergeführt wurde, wurde hier ein Hydro-poly-cyclokautschuk $C_{20}H_{34}$ erhalten, also auf vier Isoprenmolekeln ist wieder nur 1 Wasserstoff aufgenommen worden. Die physikalischen Eigenschaften des Hydrierungsproduktes sind dieselben wie die des Poly-cyclokautschuks, er hat ein guttaperchaähnliches Aussehen, nur ist das Produkt gegen Brom gesättigt. Merkwürdigerweise wird auch bei der Hydrierung des Mono-cyclokautschuks $(C_{10}H_{16})_x$ mit einer Doppelbindung nicht der erwartete Hydro-mono-cyclokautschuk $C_{10}H_{18}$ erhalten, sondern ein mit dem Hydro-poly-cyclokautschuk identisches Produkt von der Zusammensetzung $C_{20}H_{34}$; darnach verläuft hier die Cyclisierung rascher als die Reduktion.

Gegen Oxydationsmittel ist Mono- und Poly-cyclokautschuk ungesättigt. Auffallenderweise wird beim Behandeln mit Ozon wie mit Kaliumpermanganat ein amorphes, unlösliches Oxydationsprodukt von der Zusammensetzung C_5H_8O erhalten, ein Produkt, wie es auch bei der Oxydation des Kautschuks als Monoxyd entsteht und wie es weiter bei der Behandlung von Kautschuk mit Benzoyl-peroxyd von *Pummerer* und *Burkhard*⁴⁾ nachgewiesen wurde. Konz. Salpetersäure wirkt weniger intensiv auf Cyclokautschuk als auf Kautschuk ein, liefert aber ganz ähnliche Oxydationsprodukte. Es ist möglich, dass mit Säuren zuerst Cyclisierung eintritt und dass deshalb Hydrobenzolderivate entstehen können, wie *Ditmar*⁵⁾ angenommen hat; ein Rückschluss auf die Konstitution des Kautschuks auf Grund dieser Reaktion ist natürlich nicht erlaubt.

Schliesslich wurde noch die pyrogene Spaltung untersucht in der Hoffnung, aus den Spaltstücken Aufschluss über die Art der Cycli-

¹⁾ Nach Bestimmungen von Hrn. Dr. *E. Geiger*; mittlerweile sind die gleichen Werte von *A. Douglas Macallum* und *G. Stafford Whitby*, *C.* **1925**, II, 1097, gefunden worden.

²⁾ *Kirchhoff*, *B.* **57**, 1269 (1924) gibt für den mit Schwefelsäure cyclisierten Kautschuk, der allerdings nicht ganz rein war, eine Verbrennungswärme von 10075 Cal. an, ein Wert, der wohl zu tief ist.

³⁾ Vergl. *C. O. Weber*, *The Chem. of India Rubber*, **1906**, 107.

⁴⁾ Vergl. *Pummer* und *Burkhard*, *B.* **55**, 3462 (1922).

⁵⁾ Vergl. *Ditmar*, *B.* **35**, 1401 (1902).

sierung zu erhalten; wir dachten z. B. unter den Zerfallsprodukten Cyclohexanderivate aufzufinden. Leider liessen sich solche trotz vieler Untersuchungen nicht auffinden; die Spaltprodukte haben die gleiche Zusammensetzung wie Isopren, aber zum Unterschied von der pyrogenen Zersetzung von Kautschuk bilden sich Isopren und Dipenten nicht oder nur spurweise. Wie in einer weitem Arbeit behandelt wird, verläuft die Spaltung des Kautschuks relativ glatt unter Dipentenbildung, während aus dem Cyclokautschuk die verschiedenartigsten Zerfallsprodukte entstehen, von den tiefsiedenden bis zu den höchstsiedenden, so dass es nicht möglich ist, durch fraktionierte Destillation bestimmte, einheitliche Individuen heraus zu fraktionieren.

Nach den Beobachtungen von *C. Harries* soll sich α -Hydrokautschuk fast ganz unzersetzt im Hochvakuum destillieren lassen. Es wurde deshalb auch die Destillation des Poly-cyclokautschuks im Hochvakuum vorgenommen, aber auch unter diesen Bedingungen erleidet dieses hochmolekulare Produkt einen weitgehenden Zerfall. Wir erhielten ein Gemisch ähnlicher Spaltprodukte wie bei der Destillation unter Atmosphärendruck, nur treten die niedern Spaltprodukte zu Gunsten der höhermolekularen zurück. Es wurde hier sowohl ätherlöslicher wie benzollöslicher Cyclokautschuk, also die höher- und niedermolekularen Sorten, im absoluten Vakuum destilliert mit ungefähr dem gleichen Resultat.

Von Interesse ist, dass sich Poly-cyclokautschuk bei höherer Temperatur, bei 350°, zersetzt als Kautschuk, bei welchem der Zerfall schon bei 300° beginnt. Durch die Cyclisierung wird also die Kette beständiger.

Molekelgrösse der Cyclokautschuke.

Diese Cyclokautschuke, die nach dem oben beschriebenen Verfahren erhalten werden, haben andere physikalische Eigenschaften wie Kautschuk und ähneln weitgehend der gereinigten Guttapercha. Nach dem Umfällen der Toluollösung mit Alkohol erhält man fasrige Produkte, die nicht mehr die Elastizität des Kautschuks besitzen. In zwei Patenten von *Siemens & Halske*¹⁾, die wohl von *C. Harries* veranlasst sind, wird das oben genannte Verfahren beschrieben als eine Umwandlung von natürlichen oder künstlichen Kautschukarten in andere Kautschukarten oder guttaperchaähnliche Massen. Dieses neue Produkt gleicht auch in der Viskosität der Lösungen weitgehend der Guttapercha; die Lösungen sind dünnviscos, während Kautschuk hochviscose Lösungen liefert, Löslichkeit und Schmelzpunkt, resp. Sinterungspunkt der Produkte variieren stark mit der Art der Darstellung. Stellt man den Cyclokautschuk in tiefsiedenden Lösungsmitteln dar wie Benzol, so erhält man Produkte, die in Benzol löslich

¹⁾ D. R. P. 354344, C. 1922, IV, 896; D. R. P. 358729, C. 1922, IV, 1174.

sind, in Äther sich dagegen nicht lösen, und weiter die einen höhern Schmelzpunkt besitzen als die Produkte, die bei höherer Temperatur gewonnen sind und die leichter löslich sind. Nach Molekulargewichtsbestimmungen haben die leichterlöslichen Produkte ein geringeres Molekulargewicht als die schwererlöslichen. Wir finden also hier wie in andern Fällen, dass mit steigendem Molekulargewicht dieser hochmolekularen Produkte die Löslichkeit abnimmt und der Schmelzpunkt steigt¹⁾).

Cyclokautschuk hergestellt in	löslich in	sintert	Smp.	Mol.-Gew.	Polymerisationsgrad
Tetralin . .	Äther	ca. 100°	ca. 135°	ca. 2000	ca. (C ₅ H ₈) ₃₀
Toluol oder	Äther	ca. 125°	ca. 145°	ca. 7000	ca. (C ₅ H ₈) ₁₀₀
Xylol . .	Benzol	ca. 135°	ca. 160°	sehr hoch grösser als 10000	über (C ₅ H ₈) ₁₅₀

Nach der Titration mit Brom sind die leichterlöslichen, niedermolekularen Verbindungen stärker cyclisiert als die schwererlöslichen, höhermolekularen; mit der fortschreitenden Cyclisierung findet also auch ein Abbau der Molekel statt.

Diese Cyclokautschuke sind natürlich Gemische, aus denen sich einzelne Individuen nicht isolieren lassen, da die physikalischen und chemischen Eigenschaften der verschiedenen Polymeren sich zu wenig unterscheiden. Solche Gemische von hochmolekularen Substanzen, die noch nicht eigentliche Kolloide darstellen, sollen als „Hemikolloide“ bezeichnet werden.

Die Bildung des Cyclokautschuks aus Kautschuk, dem Eukolloid, kann man sich dabei folgendermassen vorstellen. Der Kautschuk ist ein sehr hochmolekularer Äthylenkohlenwasserstoff, in dem sehr viele Isoprenmolekeln gleichartig gebunden sind. Die lange Kette ist instabil und zerfällt in einzelne Bruchstücke, die der Cyclisierung unterliegen. Die Unbeständigkeit nimmt natürlich mit steigender Temperatur zu und damit die Tendenz zum Zerfall in kleine Bruchstücke. Wenn man also Kautschuk bei tiefer Temperatur cyclisiert, so erhält man einen Cyclokautschuk von durchschnittlich höherem Molekulargewicht als bei höherer Temperatur.

Experimenteller Teil.

Über Versuche zur Reduktion der Kautschukhydrohalogenide.

Die ersten Versuche bezweckten die Herstellung von Hydrokautschuk; es wurde versucht, Kautschukhydrochlorid, dann auch

¹⁾ Ähnliche Erfahrungen wurden bei den Polymerisationsprodukten des Indens, Styrols und Anethols gemacht, worüber in weiteren Arbeiten berichtet werden soll.

Kautschuk-hydrobromid und Kautschuk-hydrojodid in alkalischer und saurer Lösung zu reduzieren. In saurer Lösung erfolgt die Cyclisierung, bei alkalischer Reaktion bildet sich dagegen unter Abspaltung von Halogenwasserstoff Isokautschuk, der dann nicht weiter reduziert werden kann. Wir versuchten z. B. Kautschuk-hydrobromid in Benzollösung unter Zugabe von Phenol mit Natrium zu reduzieren und erhielten so ein noch bromhaltiges Produkt, das stark ungesättigt war. Seine Eigenschaften glichen mehr dem Isokautschuk als dem Hydrokautschuk. Auch bei Gegenwart von Amylalkohol wurde das gleiche Ergebnis erhalten.

Mit Magnesium allein konnte in Benzol bei Gegenwart von Dimethylanilin weder aus dem Kautschuk-hydrobromid noch aus dem Kautschuk-hydrojodid eine *Grignard*'sche Verbindung erhalten werden, deren Zersetzung mit Wasser Hydrokautschuke hätte liefern sollen.

Behandeln von Kautschuk-hydrochlorid mit Zinkstaub unter Durchleiten von Chlorwasserstoff.

Die Kautschuk-hydrohalogenide haben bekanntlich die Tendenz, Halogenwasserstoff abzuspalten, besonders in höhersiedenden Lösungsmitteln erfolgt diese Reaktion sehr leicht. Deshalb wurde bei der Einwirkung von Zinkstaub auf Kautschuk-hydrochlorid Chlorwasserstoff eingeleitet, anfänglich in der Absicht, auf diese Weise eine völlige Reduktion zu erreichen. Dabei entsteht aber in allen Fällen Polycyclokautschuk. Z. B. wurden 100 gr Kautschuk in zwei Litern Benzol zum Quellen gebracht und Chlorwasserstoffgas eingeleitet. Man beobachtet dabei, dass anfangs die Viskosität stark abnimmt und der Kautschuk in Lösung geht. Beim Stehen scheidet sich dann das Kautschuk-hydrochlorid als gelatinöse Masse aus.

Unter Rühren mit der Turbine wurde nun mit Zinkstaub (200 gr) nach Zusatz von 100 cm³ Eisessig am Rückflusskühler unter gleichzeitigem Durchleiten von Chlorwasserstoff während 8 Stunden erhitzt. Dabei geht das Kautschuk-hydrochlorid in Lösung und die anfangs dicke Lösung wird sehr rasch dünnflüssig. Nach dem Erkalten wird filtriert und die schwachbraune Lösung zu der vierfachen Menge Alkohol unter Rühren mit der Turbine zufließen gelassen. Es scheidet sich der Polycyclokautschuk als weisse, feste Masse aus.

Meist sind die so erhaltenen Produkte fast halogenfrei. Es ist nicht notwendig, gereinigten Kautschuk zu verwenden, sondern es wurden in der Regel Felle von Plantagenkautschuk angewandt; die darin enthaltenen stickstoffhaltigen Verunreinigungen, ferner Harze, die eine Färbung der ursprünglichen Lösung verursachen, bleiben dabei in der alkoholischen Lösung. Nach Lösen in Benzol und nochmaligem Ausfällen aus Alkohol sind die Produkte halogenfrei und auch frei von anorganischen Bestandteilen.

Die Reaktion wurde mit gleichem Erfolg in den verschiedensten Lösungsmitteln vorgenommen, so in Toluol, Xylol, Chlorbenzol und Tetralin. Je höher das Lösungsmittel siedet, um so mehr ätherlösliche Bestandteile entstehen, also Produkte, die ein geringeres Molekulargewicht besitzen und stärker abgebaut sind. Auch bei längerer Reaktionsdauer wird die Menge der ätherlöslichen Produkte vergrößert.

Schliesslich zeigt sich, dass auch in der Kälte die Cyclisierung vorgenommen werden kann. 14 gr Kautschuk wurden in 1 Liter Benzol gelöst und das daraus hergestellte Hydrochlorid während 5 Tagen unter Durchleiten von Chlorwasserstoff mit Zinkstaub verührt; dabei wurde neben benzollöslichem auch etwas ätherlöslicher Poly-cyclokauschuk erhalten von denselben Eigenschaften wie bei dem obigen Produkte.

In einer weitern Versuchsreihe wurden endlich verschiedene Metalle angewandt und zwar wurden je 20 gr Kautschuk in 400 cm³ Toluol gelöst, daraus das Hydrochlorid hergestellt und dann während 8-stündigem Erhitzen unter Rühren mit der Turbine das betreffende Metall zur Einwirkung gebracht. Bei Einwirkung mit Eisenpulver wurde ein pulveriges, ziemlich stark halogenhaltiges Produkt erhalten, mit Aluminiumbronze ein klebriges halogenhaltiges Produkt, bei Anwendung von Zinnpulver war das Produkt fast halogenfrei, pulverig gleich dem Poly-cyclokauschuk; Magnesium wirkt dagegen fast nicht ein und es wurde das Kautschuk-hydrochlorid zurückgewonnen. Die Reaktion der verschiedenen Metalle auf Kautschuk-hydrochlorid ist noch genauer zu studieren.

Die Vermutung lag nahe, die Reaktion erfolge so, dass primär Kautschuk regeneriert werde, der dann durch das Zinkchlorid cyclisiert wird. Wenn man aber Kautschuk (25 gr) in 500 cm³ Benzol löst und mit 50 gr wasserfreiem Zinkchlorid 8 Stunden unter Rühren mit der Turbine erhitzt, dann tritt keine sichtbare Veränderung ein, hauptsächlich nimmt die Viskosität der Lösung nur in geringem Masse ab. Das mit Alkohol ausgefällte Produkt hat noch Kautschukeigenschaften, ist also nicht fasrig, und noch stark ungesättigt. Kocht man noch weiter 16 Stunden und lässt dann 3 Tage stehen, so nimmt die Viskosität der Kautschuklösung ab; das ausgefällte Reaktionsprodukt ist klebrig, unterscheidet sich also vom Cyclokauschuk, es ist weniger ungesättigt als Kautschuk, hat ca. die Hälfte der Doppelbindungen verloren, wie durch Titration mit Brom festgestellt wurde.

Poly-cyclokauschuk.

Der nach dem obigen Verfahren erhaltene Poly-cyclokauschuk ist in Benzol, Toluol, Tetralin, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Schwefelkohlenstoff leicht löslich, in Petroläther löst er sich langsam aber meist vollkommen auf. In Äther geht er nur partiell in Lösung und zwar, wie schon erwähnt, löst er sich um so leichter in Äther, bei je

höherer Temperatur er hergestellt ist; in Alkohol und Aceton ist er dagegen unlöslich. Eine scharfe Trennung ist natürlich hier nicht zu erreichen, sondern wir haben einen allmählichen Übergang von ätherleichtlöslichen zu ätherunlöslichen Produkten. Zur Analyse wurden die Cyclokautschuksorten so lange gereinigt, bis sie halogen- und sauerstofffrei waren und im Hochvakuum zur Gewichtskonstanz getrocknet. Sie haben die Zusammensetzung des Kautschuks und nicht des vermeintlichen α -Hydrokautschuks nach *Harries*.

Der durch Umfällen gereinigte Cyclokautschuk stellt eine asbestartige, flockige Masse dar, die keine elastischen Eigenschaften besitzt. Er ähnelt im Aussehen der umgefällten Guttapercha und weiter auch der käuflichen Acetyl-cellulose. Lässt man Lösungen abdampfen, so erhält man klare Filme ähnlich wie aus Acetyl-cellulose. Diese Filme sind zäh und nicht elastisch. Wenn man von unreinen Präparaten ausgeht, sind sie etwas trüb und schwach bräunlich gefärbt.

Die verschiedenen Poly-cyclokautschuke haben keinen scharfen Schmelzpunkt, sondern sie sintern, um allmählich zusammenzuschmelzen. Wie schon im theoretischen Teil erwähnt, ist der Sinterungs- und Schmelzpunkt der ätherlöslichen Teile tiefer, ca. bei 110—120°, als der der benzollöslichen Teile, bei denen der Sinterungspunkt über 130°, der Schmelzpunkt über 150° liegt.

für Kautschuk (C ₅ H ₈) _x	Ber. C 88,16	H 11,84%
α -Hydrokautschuk nach <i>Harries</i> C ₄₀ H ₇₀	Ber. „ 87,18	„ 12,82%
Ätherl. Poly-cyclokautschuk aus Chlorbenzol	Gef. „ 87,90	„ 12,11%
Ätherl. Poly-cyclokautschuk aus Xylol	Gef. „ 87,78	„ 12,10%
Ätherl. Poly-cyclokautschuk aus einem Xylol-Toluol-Gemisch	Gef. „ 87,76	„ 12,06%
Benzoll. Poly-cyclokautschuk aus einem Xylol-Toluol-Gemisch	Gef. „ 87,60	„ 11,74%
Ätherl. Poly-cyclokautschuk aus Tetralin	Gef. „ 88,30	„ 11,87%

Molekulargewichtsbestimmung: Der in Äther unlösliche, in Benzol lösliche Poly-cyclokautschuk ergibt in Benzol eine sehr geringe Gefrierpunktsdepression, ist also sehr hochmolekular (Mol.-Gewicht über 10 000); anders verhält sich der ätherlösliche Poly-cyclokautschuk und besonders der in Tetralin hergestellte.

Ätherlöslicher Poly-cyclokautschuk aus Toluol: (C₅H₈)₁₀₀ = 6800

0,1695 gr Subst. in 28,20 gr Benzol = 0,004°, Mol.-Gew. 7300

Ätherlös. Poly-cyclokautschukgemisch aus Toluol-Xylol:

0,2164 gr Subst. in 13,20 gr Benzol = 0,010°, Mol.-Gew. 8200

0,2195 gr Subst. in 13,20 gr Benzol = 0,011°, Mol.-Gew. 7600

0,2226 gr Subst. in 13,20 gr Benzol = 0,014°, Mol.-Gew. 6000

Ätherlöslicher Poly-cyclokautschuk aus Tetralin: (C₅H₈)₃₀ = 2040

0,2181 gr Subst. in 25,10 gr Benzol = 0,019°, Mol.-Gew. 2200

0,2443 gr Subst. in 25,10 gr Benzol = 0,037°, Mol.-Gew. 1300

0,2520 gr Subst. in 25,58 gr Benzol = 0,022°, Mol.-Gew. 2200

0,2280 gr Subst. in 25,58 gr Benzol = 0,021°, Mol.-Gew. 2100

Molekulargewichtsbestimmung des aus Tetralinlösung erhaltenen ätherlöslichen Poly-cyclokautschuks nach der Siedepunktmethode in Chloroform:

0,1740 gr Subst. in 26,50 gr Chloroform = 0,015°, Mol.-Gew. 1570

0,1910 gr Subst. in 26,50 gr Chloroform = 0,013°, Mol.-Gew. 2000

Molekularrefraktion des Poly-cyclokautschuks: Zur Untersuchung gelangte ein in Xylollösung cyclisierter Kautschuk. Ein durch mehrfaches Umfällen von Äther und Petrolätherlösungen mit Alkohol sehr gut gereinigtes Präparat ergab einen klaren Film, der eine refraktometrische Bestimmung erlaubte. Durch langsames Eindunstenlassen der Benzollösung wurde im Trog des Prismas eine ca. 1—2 mm dicke Schicht erzeugt, der Film getrocknet und der Brechungsexponent im Verlaufe von 10—14 Tagen bestimmt mit dem Resultat, dass nach dieser Zeit völlige Konstanz eingetreten, also alles Lösungsmittel im Vakuum entfernt war.

Prisma 2_c

Nach 12 Stunden	$\alpha_D^{17} = 58^\circ 43'$	$n_D^{17} = 1,5326$
Nach 3 Tagen	$\alpha_D^{17} = 57^\circ 50'$	$n_D^{17} = 1,5370$
Nach 10 Tagen	$\alpha_D^{17} = 57^\circ 30'$	$n_D^{17} = 1,5387$
Nach 14 Tagen	$\alpha_D^{17} = 57^\circ 30'$	

Zur Bestimmung der Dichte wurde in einem geeichten Pyknometer mit eingeschliffenem Thermometer, und seitlich angebrachter Kapillare eine ätherische Lösung des Poly-cyclokautschuks eindunsten gelassen. Nach 14 Tagen war praktisch keine Gewichtsabnahme mehr festzustellen und der Poly-cyclokautschuk hatte sich als durchsichtige, luftblasenfreie, kompakte Masse abgeschieden, die sich von Wasser sehr leicht und vollständig benetzen liess.

Volumen des Pyknometers $E_4^{15} = 5,013 \text{ cm}^3$

Substanz durch Abdunsten erhalten = 0,7330 gr, eingefüllt 0,7320 gr

Substanz plus Wasser von 17°: Vol des Wassers = 4,274 cm³

Vol. der Subst. = 5,013 — 4,274 = 0,739 cm³

Dichte des Poly-cyclokautschuks $d_4^{170} = 0,733 : 0,739 = 0,992$

Bestimmung der Doppelbindungen im Cyclokautschuk durch Titration mit Brom.

Die Doppelbindungen des Kautschuks lassen sich in Tetrachlorkohlenstofflösung durch Titration mit Brom bestimmen. Der Endpunkt wird nach der Tüpfelmethode mit Kaliumjodidstärkepapier festgestellt. Um eine Bromwasserstoffabspaltung durch Bromsubstitution zu vermeiden, muss unter Eiskühlung gearbeitet werden.

0,290 gr verbrauchen 21,0 cm³ 0,4-n. Br-Lösung. Ber. 21,32 cm³

0,288 gr verbrauchen 20,5 cm³ 0,4-n. Br-Lösung. Ber. 21,17 cm³

Die cyclisierten Kautschuke wurden nach derselben Methode titriert, mit dem Resultat, dass beim Poly-cyclokautschuk $\frac{1}{3}$ bis $\frac{1}{4}$ der Doppelbindungen verschwunden sind. Der Endpunkt der Titration ist hier nicht scharf, da sich eine Substitution durch Brom nicht vermeiden lässt. Eine Zugabe von Brom im Überschuss und

Rücktitration mit Kaliumjodid und Thiosulfat war nicht geeignet, weil sich der durch Substitution entstehende Bromwasserstoff ungenau bestimmen liess.

Art des Poly-cyclokauschuks	Verwendete Menge Subst. in gr	Verbrauchte Anzahl cm ³ 0,4-n. Br.-Lsg.	Erhalten gebliebene Doppelbindg. in % C ₅ H ₈ 1 Δ = 100 %
Ätherlöslich	0,350	6	23,3
„	0,206	4,0	26,3
„	0,306	6,0	26,6
„	0,296	5,7	26,1
„	0,296	6,1	28,0
Benzollöslich	0,290	8,4	39,4
„	0,225	5,8	35,1
„	0,284	8,8	42,1
„	0,244	7,9	44,2

Darnach werden die leichtlöslichen — also niedermolekulare Produkte — stärker cyclisiert als die schwerlöslichen.

Hydrierung des Poly-cyclokauschuks.

Eine ätherische Lösung von Poly-cyclokauschuk liess sich entgegen unserer Erwartung bei Gegenwart von Platin in der Kälte nicht reduzieren; wir nahmen an, dass dieses im Vergleich zu Kautschuk niedermolekulare Produkt evtl. schon in der Kälte Wasserstoff anlagern würde.

Dagegen gelingt die Hydrierung nach dem Verfahren von *Staudinger* und *Fritsch*¹⁾ mit Platin bei höherer Temperatur unter Wasserstoffüberdruck.

5 gr ätherlöslicher Poly-cyclokauschuk aus Tetralin wurde mit 0,5 gr Platinmohr²⁾ verrieben, und im *Fierz*'schen Rotierautoklaven mit Wasserstoff bei 50 Atm. Anfangsdruck auf 270—280° erhitzt. Nach 48-stündiger Hydrierungsdauer wurde durch Lösen in Äther aufgearbeitet. Das von Platin befreite Reaktionsprodukt ist ein weisses Pulver, das bei 125—130° schmilzt, seine Benzollösung ist farblos und addiert fast kein Brom. Nach den Analysen hat das Produkt die erwartete Zusammensetzung (C₅H₈)₄ + H₂.

Für Cyclokauschuk (C ₂₀ H ₃₂) _x	Ber. C 88,16	H 11,84%
für Hydro-cyclokauschuk (C ₂₀ H ₃₄) _x	Ber. „ 87,6	„ 12,4%
	Gef. „ 87,50; 87,58	„ 12,54; 12,51%

Verhalten von Poly-cyclokauschuk gegen Oxydationsmittel.

Verhalten gegen Ozon: 5 gr Poly-cyclokauschuk (benzollöslich) in 150 cm³ Tetrachlorkohlenstoff wurden während 24 Stunden mit ca.

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

²⁾ Hergestellt nach *Feulgen*, *B.* **54**, 360 (1921).

5-proz. Ozon behandelt. Dabei scheidet sich das Reaktionsprodukt gallertig ab. Es stellt nach dem Abnutschen ein schwach gelb gefärbtes, in allen Lösungsmitteln unlösliches Pulver dar, das bei ca. 160° unter Zersetzung schmilzt. Das Reaktionsprodukt hat keinen Ozonidcharakter, bleibt beim Kochen mit Wasser grösstenteils ungelöst, liefert nur Spuren einer hochmolekularen Säure, aber keine Lävulinsäure. In der Zusammensetzung gleicht es dem Oxydationsprodukt, das mit Kaliumpermanganat erhalten ist; weiter auch der von *Pummerer* und *Burkhard*¹⁾ durch Behandeln von Kautschuk mit Benzoyl-peroxyd gewonnenen Verbindung.

	Gef. C 70,33	H 9,38	O 20,29%
für (C ₅ H ₈ O) _x	Ber. „ 71,38	„ 9,59	„ 19,02%

Einwirkung von Kaliumpermanganat: Eine Lösung von 5 gr Poly-cyclokauschuk wurde in 100 cm³ Tetrachlorkohlenstoff gelöst und unter kräftigem Umschütteln mit Kaliumpermanganat (15 gr) und der zur Neutralisation berechneten Menge 2-n. Schwefelsäure versetzt. Nach zweitägigem Schütteln wurde mit 300 cm³ Wasser verdünnt und zum Entfernen des Braunsteins schweflige Säure eingeleitet, dann der Tetrachlorkohlenstoff abdestilliert und so das Oxydationsprodukt als schwach gelbliches Pulver erhalten, das unter Zersetzung bei ca. 180°, also etwas höher als das vorige, schmolz. Sonst stimmen die physikalischen und chemischen Eigenschaften überein, ebenso auch die Zusammensetzung.

	Gef. C 70,74; 70,95	H 9,06; 9,00	O 20,21; 20,05%
für (C ₅ H ₈ O) _x	Ber. „ 71,38	„ 9,59	„ 19,03%

Einwirkung von Salpetersäure: Konz. Salpetersäure wirkt auf Poly-cyclokauschuk weniger energisch ein als auf Kautschuk, es bildet sich da ein gelbbraunes, in Wasser unlösliches stickstoffhaltiges Pulver — also ähnliche Produkte wie aus Kautschuk. Auffallenderweise wird bei längerem Kochen mit ganz verdünnter Salpetersäure der Poly-cyclokauschuk, wie übrigens auch Kautschuk, angegriffen, gelöst und in wasserlösliche, stickstoffhaltige Säuren verwandelt; dabei entstehen reichliche Mengen von Blausäure und Oxalsäure, die andern Produkte konnten nicht identifiziert werden.

Schwefelchlorür und Poly-cyclokauschuk.

Wir liessen unter gleichen Bedingungen Schwefelchlorür (1 Mol.) auf eine Benzollösung von gereinigtem Kautschuk (1 Mol.) und auf eine solche von Poly-cyclokauschuk (1 Mol.) einwirken. Beim Kautschuk scheidet sich nach 48 Std. das Reaktionsprodukt als voluminöser Niederschlag ab, während beim Poly-cyclokauschuk die Lösung klar bleibt; mit Alkohol lässt sich aber auch hier ein schwefelhaltiges Produkt abscheiden. Die Produkte wurden in beiden Fällen nach gründlichem Auswaschen auf Gewichtskonstanz getrocknet.

¹⁾ Vergl. *Pummerer* und *Burkhard*, B. 55, 3462 (1923).

Das Schwefelchlorür-anlagerungsprodukt des Kautschuks hatte einen Chlorgehalt von

	Gef. Cl	20,03%
für $C_{10}H_{16}S_2Cl_2$	Ber. „	26,16%

Das Schwefelchlorür-anlagerungsprodukt des Poly-cyclokautschuks hatte einen Chlorgehalt von

	Gef. Cl	5,62%
für $C_{10}H_{64}S_2Cl_2$	Ber. „	10,44%

Darnach ist die Schwefelchlorüranlagerung in beiden Fällen unvollständig, hauptsächlich beim Poly-cyclokautschuk.

Pyrogene Zersetzung des Poly-cyclokautschuks.

a. *Zersetzung unter Atmosphärendruck.* Die Zersetzung des Poly-cyclokautschuks beginnt bei 350° und um die Destillation zu beenden, muss schliesslich die Temperatur auf ca. 450° gesteigert werden. Aus je 30 gr Poly-cyclokautschuk werden 27—28 gr Destillat erhalten, also ca. 92% flüchtige, flüssige Zersetzungsprodukte, weiter entstehen 3% Gase, die nach einer Gasanalyse aus einem Gemisch von Methan mit wenig ungesättigten Kohlenwasserstoffen (Äthylen?) bestehen. Als Destillationsrückstand verbleibt ca. 5% eines dunklen Harzes.

Zur weitem Trennung wurden 200 gr Destillat im Vakuum bei 13 mm fraktioniert mit folgendem Resultat

1. Fraktion (farblos)	Sdp.	20—110°	54 gr
2. Fraktion (gelb gefärbt)	„	110—180°	66 gr
3. Fraktion (braun gefärbt)	„	180—260°	77 gr

Dabei wurde eine mit Kohlendioxyd-Äther gekühlte Vorlage vorgelegt, um die leicht flüchtigen Anteile zu condensieren, und so 0,5 gr eines Kohlenwasserstoffs vom Sdp. $29—36^\circ$ erhalten, der vielleicht aus unreinem Isopren bestand. Die obigen beiden ersten Fraktionen wurden dann unter Verwendung eines *Widmer*-Aufsatzes¹⁾ weiter fraktioniert; ein konstant siedendes Produkt war nicht zu isolieren.

Eine zwischen $111—113^\circ$ siedende Fraktion, ein farbloser, stark ungesättigter Kohlenwasserstoff, hat nach der Analyse die Zusammensetzung des Kautschuks und es muss natürlich ein Gemisch von verschiedenen Kohlenwasserstoffen vorliegen, aber auch die Molekularrefraktion gibt keinen sichern Aufschluss.

Eine Fraktion, die ungefähr den gleichen Siedepunkt $174—176^\circ$ hat wie das Dipenten, besitzt zwar die Molekularrefraktion des Dipentens, aber Dichte und Brechungsindex sind verschieden; mit Bromwasserstoff wurde kein Dipenten-dihydrobromid erhalten, es liegt also hier ein isomeres Terpen vor.

	Gef. C	88,05	H	12,04%
für $C_{10}H_{16}$	Ber. „	88,16	„	11,84%

¹⁾ Vergl. *G. Widmer*, Diss. Zürich 1923; *Helv.* **7**, 59 (1924).

Refraktomerische Bestimmung.

$$\alpha_D^{20} = 41^\circ 6' \quad n_D^{20} = 1,4816 \quad \text{Dipenten } n_D^{20} = 1,4764$$

$$\text{Dichte: } d_4^{20} = 0,855 \quad \text{Dipenten } d_4^{20} = 0,845$$

Molekularrefraktion.

$$\text{Gef. } M_D = 45,35; \text{ für } C_{10}H_{16} \text{ Ber. } M_D = 45,24.$$

Destillation im Hochvakuum.

10 gr Poly-cyclokautschuk wurden im *Claisen*-kolben bei einem Hochvakuum von 0,1 mm der Destillation unterworfen. Die Zersetzung beginnt bei ca. 350° und es muss auch hier ungefähr auf 400° erhitzt werden, um sie zu beenden. 8 gr des Destillates wurden nochmals im Hochvakuum fraktioniert, dabei wurden natürlich mit Kältemischungen gekühlte Vorlagen wie bei der ersten Destillation zum Auffangen der flüchtigen Teile vorgelegt.

Fraktion	Siedepunkt	Ausbeute
I. farblos	60—80°	1,0 gr
II. gelb, dünnfl.	80—150—190°	2,5 gr
III. braun, dickfl.	190—220°	4,0 gr

Aus Fraktion I wurde durch Destillation ein Terpen-kohlenwasserstoff erhalten, der nicht Dipenten ist.

Fraktion II hat nach Analyse die Zusammensetzung eines Diterpens, es besteht natürlich aus einem Gemisch.

Fraktion III, ebenfalls ein Gemisch, wurde analysiert und das Molekulargewicht bestimmt; es zeigt sich, dass hier Abbauprodukte, die ca. 7 Isoprenmolekeln enthalten, vorhanden sind, ein Zeichen, dass der Cyclokautschuk sehr viel höher polymer sein muss.

$$\begin{array}{lll} \text{Gef. C } 88,25 & \text{H } 11,83\% & \text{M } 456; 440 \\ \text{für } (C_8H_8)_7 & \text{Ber. ,, } 88,16 & \text{,, } 11,84\% \quad \text{,, } 476 \end{array}$$

Sämtliche Kohlenwasserstoffe sind ungesättigt.

Mono-cyclokautschuk.

Einwirkung von Zinkstaub auf Kautschuk-hydrobromid.

Zu einer Lösung von 20 gr Hydrobromkautschuk in 600 cm³ Benzol wurden während 8-stündigem Erhitzen unter Rühren an der Turbine 80 gr Zinkstaub portionenweise zugegeben. Mit Alkohol liess sich der gebildete Cyclokautschuk als weisses Pulver ausfällen, in welchem nur Spuren Brom nachgewiesen werden konnten. Durch Umfällen aus Petroläther lässt sich das Präparat reinigen und ist nunmehr halogenfrei. Der so erhaltene Mono-cyclokautschuk hat dasselbe Aussehen wie der Poly-cyclokautschuk, also die Struktur von gereinigter

Guttapercha. Er ist in Benzol und Petroläther löslich, in Alkohol und Äther unlöslich, sintert bei ca. 120° und schmilzt unscharf bei 130°.

Gef. C 87,94 H 12,18%
für (C₅H₈)_x Ber. „ 88,16 „ 11,84%

Nach der Molekulargewichtsbestimmung in Benzol hat der Mono-cyclokautschuk ungefähr die Molekulargröße des ätherlöslichen Polycyclokautschuks, doch müssten diese Resultate bei einem durch wiederholtes Umfällen gereinigten Präparat kontrolliert werden.

0,2200 gr in 13,2 gr Benzol = 0,01° Mol.-Gew. 8300

0,269 gr in 13,2 gr Benzol = 0,015° Mol.-Gew. 6800

Der Mono-cyclokautschuk enthält nach Titrationen mit Brom die Hälfte der Doppelbindungen des Kautschuks, also auf C₁₀H₁₆ eine Äthylenlücke.

0,300 gr verbrauchen 4,0 cm³ n. Br.-Lösung, Ber. für C₁₀H₁₆ $\overline{=}^1$ 4,41 cm³

0,303 gr verbrauchen 4,03 cm³ n. Br.-Lösung, Ber. für C₁₀H₁₆ $\overline{=}^1$ 4,45 cm³

0,332 gr verbrauchen 4,43 cm³ n. Br.-Lösung, Ber. für C₁₀H₁₆ $\overline{=}^1$ 4,89 cm³

Leider war hier eine Bestätigung der Zusammensetzung durch Bestimmung der Molekularrefraktion wie bei dem Poly-cyclokautschuk nicht möglich.

Katalytische Hydrierung des Mono-cyclokautschuks.

Bei der Hydrierung des Mono-cyclokautschuks sollte ein Kohlenwasserstoff C₁₀H₁₈ resultieren, der also in seiner Zusammensetzung in der Mitte zwischen Kautschuk und Hydrokautschuk steht. Merkwürdigerweise wurde bei der Hydrierung unter Druck nicht die berechnete Menge Wasserstoff aufgenommen, sondern es bildete sich ein Hydrierungsprodukt von der gleichen Zusammensetzung wie der Hydro-poly-cyclokautschuk. Man muss also annehmen, dass bei der hohen Temperatur (270°), die zur Hydrierung notwendig ist, die weitere Cyclisierung des Mono-cyclokautschuks zu Poly-cyclokautschuk rascher von statten geht als die Hydrierung. Beim Kautschuk ist es unter den gleichen Bedingungen dagegen möglich, die Hydrierung rascher zu führen als die Cyclisierung¹⁾.

3 gr Mono-cyclokautschuk wurden mit 6 gr Nickelkatalyt²⁾ verrieben und im Rotierautoklaven bei einem Wasserstoffanfangsdruck von 30 Atm. hydriert; dabei wurde die Temperatur möglichst rasch auf 280° gesteigert, um der Cyclisierung des Kautschuks vorzubeugen. Nach 18-stündiger Reaktionsdauer wurde aufgearbeitet. Ein Teil, ca. $\frac{1}{4}$ des Reaktionsproduktes ist in Äther löslich, der übrige Teil in Benzol. Durch Ausfällen mit Alkohol erhält man die Hydrierungsprodukte als weisse Pulver, die das gleiche Aussehen haben wie Hydro-poly-cyclokautschuk, und auch der Schmelzpunkt ist ungefähr der gleiche wie von Mono-cyclokautschuk und von Hydro-poly-cyclo-

¹⁾ Vergl. folgende Arbeit über Hydrokautschuk.

²⁾ Dargestellt nach C. Kelber, B. 49, 55 (1916), J. pr. [2] 108, 52 (1925).

kautschuk. Die ätherlöslichen Anteile schmelzen etwas tiefer als die benzollöslichen.

Ätherl. Hydro-cyclokautschuk Sinterung bei 112°, Schmelzen unscharf 125°

Benzoll. Hydro-cyclokautschuk Sinterung bei 117°, Schmelzen unscharf 130°

Der ätherlösliche Kautschuk ist gegen Brom vollständig gesättigt, der benzollösliche addiert noch etwas Brom. Die analytische Zusammensetzung ist ungefähr die gleiche und entspricht der des Hydro-poly-cyclokautschuks, also der Formel $C_{20}H_{32} + H_2$, statt $C_{10}H_{18}$.

Ätherl. Hydro-mono-cyclokautschuk:

	Gef. C 87,58	H 12,65%
	Gef. „ 87,60	„ 12,59%
für Cyclokautschuk $C_{10}H_{16}$	Ber. „ 88,16	„ 11,84%
für $C_{10}H_{18}$	„ 87,0	„ 13,0%
für $C_{20}H_{34}$	Ber. „ 87,6	„ 12,4%

Benzoll. Hydro-mono-cyclokautschuk:

Gef. C 87,70 H 12,46%

Zum Vergleich seien die Analysen des Hydro-poly-cyclokautschuks nochmals angeführt.

Gef. C 87,58 H 12,51%
Gef. „ 87,50 „ 12,54%

Anhang.

Cyclisierungsversuche mit Halogenderivaten aliphatischer Kohlenwasserstoffe.

Um die Bildung des Cyclokautschuks aus den Kautschuk-hydrohalogeniden bei Einwirkung von Zinkstaub zu erklären, wurde, wie im theoretischen Teil angeführt ist, eine Reihe von einfachen aliphatischen Halogenderivaten der nämlichen Reaktion unterworfen. Dabei kamen nur solche Verbindungen in Betracht, die nach Abspaltung von Halogenwasserstoff Kohlenwasserstoffe liefern von einem Sdp. über 150°. Die Einwirkung von Zinkstaub sollte nämlich unter gleichen Bedingungen vorgenommen werden wie bei den Kautschuk-hydrohalogeniden, also in kochender Benzollösung, es muss also der Siedepunkt des Kohlenwasserstoffs höher liegen als der des Benzols, um eine Trennung durch fraktionierte Destillation zu ermöglichen. Weiter muss das Halogenderivat eine genügend lange aliphatische Kette besitzen, damit Cyclisierung eintreten könnte. Deshalb wurden die im folgenden genannten Beispiele zur Untersuchung gewählt.

Einwirkung von Zinkstaub auf 3-Äthyl-3-chlor-nonan.

Zur Darstellung dieses Halogenderivates wurde Heptylsäure-ester mit Äthylmagnesiumbromid in das 3-Äthyl-nonan-3-ol übergeführt und der bei 130—135° unter 0,5 mm Druck siedende Alkohol mit Phosphorpentachlorid in das Chlorderivat verwandelt.

21 gr des 3-Äthyl-3-chlor-nonans wurden in 500 cm³ Benzol unter fortwährendem Einleiten von Chlorwasserstoff 8 Std. lang mit Zinkstaub unter Turbinieren erhitzt. Nach dem Filtrieren und Waschen

mit Wasser und verdünnter Salzsäure wurde das Benzol vorsichtig mittelst Siedeaufsatz abdestilliert und der Kohlenwasserstoff im Vakuum fraktioniert. So wurden 10,5 gr Kohlenwasserstoff vom Sdp. ca. 70—78° bei 15 mm erhalten und 1 gr höhersiedender Rückstand, der nicht weiter untersucht wurde. Eine Fraktion vom Sdp. 76—78° bei 15 mm wurde analysiert und stellt nach Analyse, Bestimmung der Molekularrefraktion und der Zahl der Doppelbindungen durch Titration mit Brom ein Undecen dar. Die Halogenwasserstoffabspaltung ist also hier nicht unter Ringschluss erfolgt, sondern es hat sich nur ein Äthylenderivat gebildet. Von einer genauen Konstitutionsaufklärung desselben wurde abgesehen, da sie für die vorliegende Arbeit kein Interesse bot.

	Gef. C 85,60	H 14,28%
für C ₁₁ H ₂₂	Ber. „ 85,70	„ 14,30%
	d ₄ ¹⁶ = 0,7633	n _D ¹⁶ = 1,4344

Molekularrefraktion.

für Mol.-Gew. 154,2	Gef. M _D = 52,65
für C ₁₁ H ₂₂ ^{[F]1}	Ber. M _D = 52,53

Titration mit Brom.

0,323 gr Subst. verbr. 3,98 cm ³ n. Br-Lösung, für C ₁₁ H ₂₂ ^{[F]1}	ber. 4,19 cm ³
0,361 gr Subst. verbr. 4,53 cm ³ n. Br-Lösung, für C ₁₁ H ₂₂ ^{[F]1}	ber. 4,68 cm ³

Einwirkung von Zinkstaub auf 1-Äthyl-1-brom-4-methyl-cyclohexan.

Aus 4-Methyl-cyclohexanon wurde mit Äthyl-magnesiumbromid das 1-Äthyl-4-methyl-cyclohexan-1-ol hergestellt, das durch Einwirkung von Bromwasserstoff in Eisessig in das 1-Äthyl-4-methyl-1-brom-cyclohexan übergeführt wurde. Dieses Produkt wurde dann in Benzollösung mit Zinkstaub unter Einleiten von Chlorwasserstoff behandelt. Der erhaltene Kohlenwasserstoff war nicht völlig halogenfrei zu erhalten, aber die Bestimmung der Doppelbindungen lässt erkennen, dass nur Abspaltung von Halogenwasserstoff unter Bildung einer Äthylbindung eingetreten ist, ohne dass Cyclisierung erfolgte.

*Einwirkung von Zinkstaub auf 2,6-Dimethyl-2,6-dihalogen-heptan.
Bildung von Cyclogeraniolen.*

Die Versuche wurden mit 2,6-Dimethyl-2,6-dichlor-heptan ausgeführt; dieses wurde aus dem 2,6-Dimethyl-heptandiol¹⁾-2,6 mit konz. Salzsäure erhalten. Weiter wurde das 2,6-Dimethyl-2,6-dibrom-heptan nach den Angaben von Harries durch Einwirkung von Bromwasserstoff auf 2,6-Dimethyl-hepten-2-ol²⁾ in Eisessig hergestellt.

Die Einwirkung von Zinkstaub in siedender Benzollösung unter Durchleiten von Chlorwasserstoff unter Zugabe von wenig Eisessig

¹⁾ Erhalten durch Einwirkung von Methylmagnesiumjodid auf Glutarsäure-ester.

²⁾ Vergl. Harries und Weil, B. 37, 845 (1904).

während 8 Stunden lieferte aus beiden Halogenderivaten identische Kohlenwasserstoffe und zwar Cyclogeraniolene, in denen das α -Cyclogeraniolen mit Sicherheit identifiziert werden konnte. Bei der Cyclisierung wurde sowohl bei dem Brom-, wie bei dem Chlorderivat Chlorwasserstoff durchgeleitet. Die Aufarbeitung geschah in beiden Fällen durch vorsichtiges Abdestillieren des Benzols und Fraktionieren des zurückbleibenden Kohlenwasserstoffs. Aus 50 gr des Bromderivates wurden 11 gr unreines und 10 gr reines Produkt vom Sdp. 33—35° bei 15 mm erhalten, Sdp. 137—140° bei 725 mm. Ausbeute 55%.

Gef. C 86,65 H 13,19%
 für C₉H₁₆ Ber. „ 87,0 „ 13,0%

Titration mit Brom.

0,1551 gr verbr. 2,30 cm³ n. Br-Lösung, für C₉H₁₆ |⁻¹ ber. 2,5 cm³
 0,1521 gr verbr. 2,27 cm³ n. Br-Lösung, für C₉H₁₆ |⁻¹ ber. 2,45 cm³
 $d_4^{16} = 0,7948$ Cyclogeraniolen $d_4^{22} = 0,7978^1)$ $d_4^{26} = 0,7981^2)$

Refraktometrische Bestimmung.

$\alpha_D^{16} = 47^\circ 50'$ $n_D^{16} = 1,4415$ Cyclogeraniolen: $n_D^{22} = 1,4434^1)$ $n_D^{20} = 1,4453^2)$

Molekularrefraktion.

Gef. M_D = 41,27 Ber. für C₉H₁₆ |⁻¹ M_D = 41,10

In diesem Cyclogeraniolen liess sich das α -Derivat nach der Vorschrift von *Wallach* als Nitrosat charakterisieren. Das Rohprodukt schmolz bei 96°, nach dem Auswaschen mit Äther wurde ein Produkt vom Smp. 102—103° erhalten statt 102—104° nach *Wallach*. Das β -Cyclogeraniolen gibt kein krystallisiertes Nitrosat.

Einwirkung von Zinkstaub auf die Hydrohaloide des Dipentens.

Lässt man auf Dipenten-dihydrochlorid, resp. -dihydrobromid in Benzollösung Zinkstaub unter Zusatz von Eisessig bei Gegenwart von Chlorwasserstoff einwirken, so entsteht ein Gemisch von einem einfachen Terpen, einem Diterpen und schliesslich höhersiedenden Kondensationsprodukten. In Hauptmengen entsteht das Diterpen, das sicher nicht einheitlich ist und dessen Konstitution nicht aufgeklärt werden konnte. Für die vorliegende Untersuchung ist von Interesse, dass neben den Cyclisierungen weitgehende Kondensationen stattfinden können; dies zeigt gerade die Bildung der hochsiedenden harzigen Reduktionsprodukte. Das einfache Terpen ist nicht einheitlich, sondern ein Gemisch von Kohlenwasserstoffen C₁₀H₁₆ und C₁₀H₁₈, so dass hier auch partielle Reduktion eingetreten ist. Die Bestimmung der Molekularrefraktion deutet darauf hin, dass nur ganz partiell Cyclisierung zu einem bicyclischen Produkt erfolgt ist.

Aus 80 gr Dipenten-hydrochlorid, die in 600 cm³ Benzol verarbeitet wurden, entstand nach dem Aufarbeiten 7,2 gr eines Mono-terpens,

¹⁾ Vergl. *Wallach*, A. **324**, 102 (1902); ferner *Tiemann* und *Semmler*, B. **26**, 2728 (1904) und B. **33**, 3710 (1900).

²⁾ Vergl. *Harries* und *Weil*, B. **37**, 845 (1904).

das zwischen 50 und 55° bei 15 mm siedet; 24,5 gr des Diterpen-gemisches vom Sdp. 150—200° bei 14 mm; die Hauptmenge (18 gr) siedet bei 178—180° und stellt ein dickflüssiges, farbloses Öl dar. Der Rückstand, 9,5 gr ist eine hochsiedende, harzige Masse und wie die beiden ersten Fraktionen halogenfrei. Gesamtausbeute also 41,2 gr statt 53,2 gr. Ein Teil der Verluste ist vielleicht darauf zurückzuführen, dass beim Abdestillieren der grossen Menge des Benzols Mono-terpen verloren gegangen ist.

Aus 90 gr Dipenten-hydrobromid wurden erhalten:

I. Monoterpen Sdp. 50—59° (15 mm)	7 gr dünnfl. farbl. halogenfrei
II. Diterpen Sdp. 168—180° (15 mm)	18 gr dickfl. farbl. halogenfrei
Rückstand höhersiedend ca.	6 gr fest gelb
gesamt	31 gr statt 41 gr

Mono-Terpen: Farblose Flüssigkeit vom Sdp. 163—166° aus Bromid, 166—169° aus Chlorid.

	Gef. C 87,44	H 12,65% aus Chlorid
	Gef. „ 87,27	„ 12,69% aus Bromid
für C ₁₀ H ₁₆	Ber. „ 88,16	„ 11,84%
für C ₁₀ H ₁₈	Ber. „ 87,00	„ 13,0%
d ₄ ¹⁷ = 0,8313 aus Chlorid		d ₄ ¹⁵ = 0,8312 aus Bromid
	Dipenten: d ₄ ²⁰ = 0,845	
n _D ¹⁷ = 1,4632 aus Chlorid		n _D ¹⁵ = 1,4637 aus Bromid
	Dipenten: n _D ²⁰ = 1,4764	

Titration des Kohlenwasserstoffes aus Chlorid mit Brom.

0,2666 gr Subst. verbr. 3,2 cm³ n. Br-Lösung, für C₁₀H₁₆ $\overline{=}$ ber. 3,9 cm³

0,2324 gr Subst. verbr. 2,75 cm³ n. Br-Lösung, für C₁₀H₁₆ $\overline{=}$ ber. 3,4 cm³

Titration des Kohlenwasserstoffes aus Bromid mit Brom.

0,3247 gr Subst. verbr. 4,1 cm³ n. Br-Lösung, für C₁₀H₁₆ $\overline{=}$ ber. 4,7 cm³

0,480 gr Subst. verbr. 5,6 cm³ n. Br-Lösung, für C₁₀H₁₆ $\overline{=}$ ber. 7,0 cm³

Hydrierung: 1,7 gr des Kohlenwasserstoffes aus Bromid wurde in ätherischer Lösung bei Gegenwart von 0,5 gr Platin hydriert. Das Reduktionsprodukt (Sdp. 135—140°) hatte folgende Zusammensetzung:

	Gef. C 86,21	H 13,63%
für C ₁₀ H ₁₈	Ber. „ 87,0	„ 13,0%
für C ₁₀ H ₂₀	Ber. „ 85,7	„ 14,30%

Diese Hydrierung in Verbindung mit der Titration mit Brom zeigt, dass ein Kohlenwasserstoffgemisch vorliegt, das aus einem ungesättigten Terpen C₁₀H₁₆ und einem bicyclischen Produkt C₁₀H₁₈ mit einer Doppelbindung besteht. Die Herstellung fester Derivate, z. B. fester Hydrochloride ist nicht gelungen.

Diterpen: Farbloses Öl vom Sdp. 178—180° bei 14 mm aus Chlorid, 174—177° bei 15 mm aus Bromid.

	Gef. C 88,06	H 12,19% aus Chlorid
	Gef. „ 88,10	„ 11,96% aus Bromid
für C ₂₀ H ₃₂	Ber. „ 88,16	„ 11,84%

Nach der Analyse ist hier keine Hydrierung eingetreten.
Molekulargewichtsbestimmung in Benzol.

Gef. 251, 260	Ber. für $C_{20}H_{32}$ 272.
$d_4^{16} = 0,9325$ aus Chlorid	$d_4^{16} = 0,9200$ aus Bromid
$n_D^{16} = 1,5165$ aus Chlorid	$n_D^{16} = 1,50684$ aus Bromid

Molekularrefraktion:

Für Mol.-Gew. 272	Gef. $M_D = 88,17$ aus Chlorid	$M_D = 87,8$ aus Bromid
Für $C_{20}H_{32} ^{-2}$	Ber. $M_D = 87,02$	
Für $C_{20}H_{32} ^{-3}$	Ber. $M_D = 88,75$	

Die Diterpene sind Gemische von bicyclischen und tricyclischen Terpenen. Sie sind nicht ganz identisch, die Cyclisierung ändert wahrscheinlich mit der Dauer der Reaktion.

Es wurde schliesslich versucht aus den Terpenen durch Erhitzen mit Schwefel nach dem von *L. Ruzicka* in letzter Zeit häufig angewandten Verfahren auf 180° bis endlich 250° den zu Grund liegenden aromatischen Kohlenwasserstoff zu erhalten. Es sollte hier ein Phenanthrenderivat resultieren. Aus den zwischen 270 — 290° destillierenden Kohlenwasserstoffen konnte kein festes Pikrat erhalten werden. Die fast bei 300° siedenden Anteile liefern in geringer Menge ein Pikrat, vom Smp. 138 — 140° , das nicht identifiziert werden konnte.

Einwirkung von Zinkstaub auf Bornylchlorid.

Hierbei entsteht auch ein Gemisch von Mono- und Diterpen, das noch nicht näher untersucht worden ist, hauptsächlich da das Monoterpen nicht ganz halogenfrei zu erhalten war.

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

Über Isopren und Kautschuk

10. Mitteilung ¹⁾

Verhalten des Kautschuks beim Erhitzen

von **H. Staudinger** und **E. Geiger** ²⁾.

(26. III. 26.)

*Harries*³⁾ gab vor einiger Zeit an, dass der von dem einen von uns gemeinsam mit *J. Fritsch* durch Reduktion von Kautschuk bei 270° hergestellte Hydrokautschuk ein Hydrierungsprodukt pyrogener Zerfallstücke des Kautschuks sei. Dies gab uns den Anlass, die schon

¹⁾ 9. Mitteilung vorstehend.

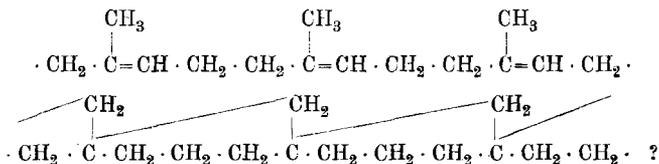
²⁾ Vergl. dessen Diss. E. T. H. Zürich, 1925.

³⁾ Vergl. *Harries*, B. **56**, 1050 (1923); Koll. Z. **33**, 183 (1923).

viel bearbeitete Frage des Verhaltens von Kautschuk beim Erhitzen von neuem in Angriff zu nehmen, und über einige der gewonnenen Resultate soll im Nachstehenden berichtet werden.

Schon über den Schmelzpunkt des Kautschuks finden sich die verschiedenartigsten Angaben, und dies ist verständlich, da derselbe nach der Reinheit und Vorbehandlung des Kautschuks stark variieren kann, wenn man überhaupt bei einem kolloiden Stoff von Schmelzpunkt sprechen will und nicht besser angibt, innerhalb welcher Grenzen eine Verflüssigung eintritt; dies hängt aber ausser von den oben genannten Faktoren auch sehr stark von der Dauer des Erhitzens ab. Wir machten dabei erneut die Beobachtung, dass die Verflüssigung sehr stark durch Autoxydation begünstigt wird; erhitzt man Kautschuk im Vakuum, so ist er viel beständiger und gute Sorten verflüssigen sich erst über 200°, ohne dabei eine tiefgreifende Umwandlung zu erfahren; denn die Zahl der Doppelbindungen wird dabei nicht wesentlich verändert; allerdings ist die Viskosität einer Lösung des so behandelten Kautschuks viel geringer und dies lässt auf einen Abbau schliessen.

Über 250° setzt dann eine tiefgreifende chemische Veränderung ein und dies zeigt sich an dem Verschwinden der Doppelbindungen; es erfolgt also eine Cyclisierung, wie sie auch beim Erhitzen von aliphatischen Terpenen beobachtet ist. Dieselbe kann in derselben Weise gedeutet werden, wie die in der vorigen Arbeit beschriebene Bildung von Cyclokautschuk aus Kautschuk-hydrohalogeniden beim Behandeln mit Zink.



Sehr leicht erhält man einen Poly-cyclokautschuk durch mehrstündiges Erhitzen einer ätherischen Lösung auf ca. 250°. Das Produkt ist etwas gesättigter als der in der Kälte hergestellte Poly-cyclokautschuk; er enthält auf ca. 5 Isoprenreste eine Doppelbindung, während der in der vorigen Arbeit beschriebene auf 4 Isoprenreste eine solche besitzt. Die physikalischen Eigenschaften sind ungefähr die gleichen: der Poly-cyclokautschuk ist also ein weisses, resp. schwach gelbliches Pulver, das keine Kautschukeigenschaften mehr hat. Aus Lösungen scheidet er sich in Form eines spröden Films ab, seine Lösungen sind dünnviskos. Nach den Molekulargewichtsbestimmungen sind ungefähr 30 Isoprenreste in der Molekel vereinigt. Er entspricht also dem ätherlöslichen Poly-cyclokautschuk der vorstehenden Arbeit und besitzt dieselbe Löslichkeit. Die spezifischen Gewichte beider Kautschuksorten sind gleich.

Poly-cyclokautschuk in der Hitze hergestellt	D_4^{16}	0,992 Mol.-Gew. ca. 2300
Poly-cyclokautschuk in der Kälte aus Bromid	D_4^{16}	0,992 Mol.-Gew. ca. 2000
Kautschuk	D_4^{16}	0,920

Der Ringschluss hat also hier wie bei den Terpenen eine grössere Dichte zur Folge. Die eine Doppelbindung des Cyclokautschuks lässt sich, wie bei dem in der Kälte hergestellten Produkt hydrieren und durch Anlagerung von Brom, Schwefelchlorür und Ozon charakterisieren.

Der Hydro-cyclokautschuk besitzt ein durchschnittliches Molekulargewicht von 2050, also hat ein wesentlicher Abbau der Molekel des Cyclokautschuks bei der Reduktion trotz der hohen Temperatur nicht stattgefunden. Ähnliche Erfahrungen wurden auch an andern Beispielen gemacht und können als Beweis dafür angesehen werden, dass in diesen hochpolymeren Produkten keine Assoziationsverbindungen vorliegen, sondern dass polymere Molekeln vorhanden sind, bei denen die einzelnen Grundkörper durch chemische Bindungen zusammengehalten werden. Wie in der vorigen Arbeit schon erwähnt, liegen allerdings keine einheitlichen Stoffe vor, sondern Gemische von verschiedenen Polymerisationsstufen und solche Produkte sollen als Hemi-Kolloide bezeichnet werden, da sie im Vergleich zu den Kolloiden noch für relativ niedermolekular anzusehen sind.

Erhitzt man Kautschuk bei gewöhnlichem Druck ohne Lösungsmittel bis zum Beginn der pyrogenen Zersetzung, also auf ca. 300°, so erhält man ca. 30% Destillat, das aus wenig Isopren, zu ca. 40% aus reinem Dipenten und weiter Sesquiterpenen und höhern Terpenen besteht. Der Rückstand stellt nach dem Erkalten eine dicke Masse dar, aus der durch Erhitzen im Hochvakuum noch ca. 20% hochsiedender Kohlenwasserstoffe entfernt werden können; dann bleibt ein dunkles sprödes Harz zurück, aus dem sich nach Aufnehmen in Äther und Fällen mit Alkohol Poly-cyclokautschuk fast quantitativ isolieren lässt.

Der Poly-cyclokautschuk ist, wie in der vorigen Arbeit gezeigt wurde, in der Hitze beständiger als der Kautschuk, seine pyrogene Zersetzung findet bei über 350° statt und man erhält ein Gemisch von hauptsächlich cyclischen Verbindungen, aus denen sich einheitliche Produkte bisher nicht isolieren liessen. Ein wesentlicher Unterschied von den Destillationsprodukten des Kautschuks besteht darin, dass in der Terpenfraktion kein Dipenten nachgewiesen werden kann.

Führt man also die schon oft behandelte pyrogene Zersetzung des Kautschuks, sei es unter Atmosphärendruck, sei es im Vakuum derart durch, dass man die Destillation zu Ende führt, so erhält man 90—95% an Destillat. Dieses besteht aber einmal aus den Spaltprodukten des Kautschuks und dann aus den Zerfallsprodukten des Cyclo-

kautschuks; seine Zusammensetzung hängt von der Art der Destillation ab.

Über das Verhalten des Kautschuks beim Erhitzen gewinnt man aus den Versuchen deshalb folgende Vorstellung. Die sehr grossen Molekeln des Kautschuks, die Makro-Molekeln, werden gespalten, grosse Spaltstücke, die ca. 20—50 Molekeln Isopren enthalten, gehen in den beständigen Poly-cyclokautschuk über, der bei einer Temperatur von 300° einem weitem Zerfall entzogen ist. Kleinere Spaltstücke zerfallen wohl infolge der grössern Beweglichkeit bis schliesslich zu Isopren, Dipenten, Sesquiterpenen, die abdestillieren. Auf die Ursache des leichten Zerfalls der Kohlenstoffkette im Kautschuk ist dabei in frühern Arbeiten schon hingewiesen worden¹⁾.

Merkwürdig ist, dass beim Zerfall des Kautschuks in so guter Ausbeute Dipenten entsteht; es wäre deshalb naheliegend, Kautschuk als polymerisiertes Dipenten zu bezeichnen, doch dieses ist nach Kenntnis des Aufbaues nicht möglich. Es muss in einer besondern, bisher noch unbekanntem Anordnung der Kautschukmolekel begründet sein, dass bei der pyrogenen Spaltung in so guter Ausbeute Zerfallstücke entstehen, die zwei Isoprenreste enthalten und die sich dann sekundär in Dipenten umlagern. Wie in einer nächsten Arbeit gezeigt wird, verläuft der pyrogene Zerfall des Hydrokautschuks nicht analog, sondern hier entsteht der Kohlenwasserstoff C₅H₁₀ in grösserer Menge als der Kohlenwasserstoff C₁₀H₂₀.

Experimenteller Teil.

Erhitzen von Kautschuk.

Zur Bestimmung des Schmelzpunktes, resp. des Punktes wo Verflüssigung eintritt, wurden in Stücke zerschnittene Proben von 2 gr Kautschuk 6 Std. im Ölbad erhitzt und es wird die Temperatur als Schmelzpunkt angegeben, wo die einzelnen Stücke zu einem Klumpen zusammenschmelzen. Wie die Zusammenstellung zeigt, wird dieses Zusammenschmelzen durch Sauerstoff begünstigt; dabei bilden sich klebrige, schmierige Autoxydationsprodukte. Der im zugeschmolzenen Rohr im Vakuum erhitzte Kautschuk bleibt bis über 150° elastisch.

	Schmelzpunkt	
	in Luft erhitzt	im Vakuum erhitzt
Gewalzter Plantagenkautschuk	} 100—110°	120—130°
Gewalzter Parakautschuk . .		
Plantagenkautschuk-Felle . .	} 130—140°	170—180°
Paraka.utschuk-Felle		210—220°

¹⁾ Vergl. B. 57, 1203 (1924).

Um die Temperatur zu bestimmen, bei der die Cyclisierung einsetzt, wurden die im Vakuum erhitzten Proben mit Bromlösung titriert und zwar wurden in allen Fällen 0,34 gr Kautschuk in 50 cm³ Tetrachlorkohlenstoff gelöst und in die auf 0° gekühlte Lösung 0.33-n. Br-Lösung in Tetrachlorkohlenstoff im Überschuss zugegeben. Nach 10 Min. wurde mit 5-proz. Kaliumjodidlösung versetzt und das durch den Überschuss von Brom ausgeschiedene Jod mit Natriumthiosulfat zurücktitriert. Zahlreiche Vergleichsanalysen zeigen, dass die Bestimmungen ungefähr auf 2% genau sind. In Parakautschuk-Fellen konnte so 97%, II. Versuch 99% der Doppelbindung nachgewiesen werden.

Plantagenkautschuk-Felle	unerhitzt	99,5%	97,3%
„	6 Std. auf 150°	97,7%	
„	6 Std. auf 200°	95,7%	
„	6 Std. auf 250°	88,9%	
„	6 Std. auf 280°	69,6%	

Die Cyclisierung beginnt also merkbar über 200°.

Poly-cyclokautschuk.

Der Poly-cyclokautschuk kann aus Kautschuk durch mehrstündiges Erhitzen in indifferenten Atmosphäre oder im Vakuum auf 300—320° in einer Ausbeute von ca. 50% gewonnen werden. Dabei tritt gleichzeitig ein Zerfall in niedermolekulare, destillierbare Produkte ein; es wird so lange erhitzt, bis kein Destillat mehr entsteht. Der im Kolben verbleibende braune, spröde, harzige Rückstand löst sich in Äther fast vollkommen auf, durch Fällen mit Alkohol oder Aceton wird daraus Poly-cyclokautschuk als schwach bräunliches Pulver gewonnen und durch öfteres Umfällen gereinigt.

50 gr Plantagenkautschuk gaben 28 gr Destillat und 21 gr Rückstand,

100 gr Plantagenkautschuk gaben 47 gr Destillat und 49 gr Rückstand.

Die 21 gr Rückstand des ersten Versuches lösten sich bis auf 1,5 gr in Äther und die ätherische Lösung lieferte nach dem Ausfällen 18 gr Poly-cyclokautschuk.

Fast quantitativ bildet sich Poly-cyclokautschuk durch zweitägiges Erhitzen von Kautschuk bei Gegenwart von Äther im Autoklaven bei 250°. Aus der bräunlichen, ätherischen Lösung wird der Poly-cyclokautschuk wieder mit Alkohol gefällt.

Auch nach mehrfachem Umfällen gelingt es hier nicht, ein völlig weisses Präparat zu erhalten; der so gewonnene Poly-cyclokautschuk ist immer schwach bräunlich und hauptsächlich seine Lösungen sind schwach gefärbt. Er ist leicht löslich in Kohlenwasserstoffen, Äther, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, unlöslich in Alkohol, Aceton und Eisessig. Beim Abdunsten der Lösung entsteht ein Film, während er durch Ausfällen pulvrig gewonnen werden kann. Seine Lösungen sind dünnviskos; Ausflusszeit einer 0,5-n. Lösung in Benzol 7 Sek., Benzol allein 4 Sek., eine Kautschuklösung braucht im gleichen Viskosimeter mehrere

Stunden. Er sintert bei ca. 90°, schmilzt bei 125°, hat also ungefähr die gleichen Eigenschaften wie der Poly-cyclokauschuk aus Tetralinlösung.

0,2064 gr Subst.	gaben	0,6671 gr CO ₂	und	0,2152 gr H ₂ O
0,2120 gr Subst.	gaben	0,6856 gr CO ₂	und	0,2225 gr H ₂ O
C ₁₀ H ₁₆	Ber. C	88,15	H	11,85%
	Gef. „	88,15; 88,20	„	11,67; 11,75%
0,2010 gr Subst.	in	13,2 gr Benzol	=	0,031°
0,2177 gr Subst.	in	13,2 gr Benzol	=	0,035°
0,2067 gr Subst.	in	13,2 gr Benzol	=	0,033°
0,2202 gr Subst.	in	13,1 gr Benzol	=	0,036°
0,1970 gr Subst.	in	13,0 gr Benzol	=	0,037°
0,2335 gr Subst.	in	16,5 gr Chlorof.	=	0,023°
Ber. Mol.-Gew. für (C ₅ H ₈) ₃₅		2380		
Gef. „		2500, 2390, 2300, 2200, 2320.		
0,3215 gr Subst.	verbrauchten	5,70 cm ³ 0,345 n. Br-Lösung	in	CCl ₄
	Bromverbrauch: Ber. (C ₅ H ₈) ₅	I	0,1509 gr Br	
	Gef.		0,1572 gr Br.	

Spezifisches Gewicht. In einem geeichten Pyknometer wird eine bestimmte Menge Poly-cyclokauschuk geschmolzen und durch Auffüllen des Pyknometers mit dest. Wasser sein Volumen bestimmt.

$$D_4^{16} = 0,992$$

Die Refraktion konnte nicht bestimmt werden, da keine völlig farblosen Präparate zu erhalten waren.

Der Poly-cyclokauschuk ist bei höherem Erhitzen beständiger als Kautschuk und zersetzt sich erst bei 335—345°. An seine Doppelbindung kann ausser Brom auch Schwefelchlorür, Ozon und Bromwasserstoff angelagert werden; die Reaktionsprodukte sind noch zu untersuchen. Er wird weiter von heisser konz. Salpetersäure und Kaliumpermanganat angegriffen und unterscheidet sich dadurch vom Hydrokauschuk.

Hydro-poly-cyclokauschuk.

7 gr Poly-cyclokauschuk und 7 gr Nickelkatalyt werden zusammengemischt und im Autoklaven unter einem Wasserstoffdruck von 85 Atm. während 6 Std. auf 290—295° erhitzt. Der Rückstand wird in Äther aufgenommen und aus der filtrierten ätherischen Lösung der Hydro-poly-cyclokauschuk durch Alkohol abgeschieden. Durch weiteres Umfällen aus Äther-Alkohol und Äther-Aceton wird er als weisses Pulver gewonnen, das löslich in Kohlenwasserstoffen, Chloroform, Äther, Schwefelkohlenstoff und unlöslich in Alkohol und Aceton ist. Der Hydro-poly-cyclokauschuk lagert kein Brom an, ist beständig gegen heisse Salpetersäure und Kaliumpermanganat und erweist sich somit als ein gesättigter, cyclischer Paraffinkohlenwasserstoff.

0,1476 gr Subst. gaben 0,4751 gr CO₂ und 0,1633 gr H₂O
 0,1646 gr Subst. gaben 0,5292 gr CO₂ und 0,1821 gr H₂O

C₂₅H₄₂ Ber. C 87,63 H 12,37%
 Gef. „ 87,65; 87,68 „ 12,37; 12,38%

0,2570 gr Subst. gelöst in 13,2 gr Benzol = 0,049°
 0,3120 gr Subst. gelöst in 13,2 gr Benzol = 0,057°

Gef. Mol.-Gew. 2010, 2100

n_D¹⁶ = 1,5263 D₄¹⁶ = 0,986

Molekularrefraktion C₂₅H₄₂ Ber. 31,15 Gef. 31,14

Pyrogene Zersetzung des Kautschuks.

Der schon oft ausgeführte Versuch, Kautschuk zu destillieren wurde wiederholt, da die Angaben über die Ausbeuten des Destillates sehr schwanken¹⁾. 500 gr durch Extraktion gereinigter Plantagenkautschuk wurde in fünf Proben im Kohlendioxydstrom bei gewöhnlichem Druck rasch destilliert. Zur vollständigen Kondensation der flüchtigen Produkte wurden auf —80° gekühlte Vorlagen vorgelegt und weiter die Gase aufgefangen.

Gesamtdestillat	464 gr = 92,8%
Rückstand (nur zum Teil benzollöslich)	20 gr = 4 %
Destillationsverlust (Gase, nachgewiesen: Methan, Äthylen, wahrscheinlich Propan)	16 gr = 3,2%
	500 gr = 100 %

Das Destillat wurde in einer *Widmer'schen* Kolonne fraktioniert mit folgendem Resultat:

I. flüssig bei —80°	ca. 3 cm ³ ca.	2 gr = 0,4%
II. Sdp. 25—32°	12 „	= 2,6%
III. „ 32—35°	20 „	= 4,3% <i>Isoprenfraktion</i>
IV. „ 45—110°	12 „	= 2,6%
V. „ 110—150°	15 „	= 3,2%
VI. „ 50—70° 12 mm	110 „	= 23,8% <i>Limonenfraktion</i>
VII. „ 70—90°	25 „	= 5,4%
VIII. „ 90—120° 12 mm	24 „	= 5,2%
IX. „ 120—145° 12 mm	44 „	= 9,5%
X. „ 145—180° 12 mm	77 „	= 16,6%
XI. „ über 180° 12 mm	120 „	= 25,9%
		461 gr = 99,5%

Einzelne Fraktionen wurden genauer untersucht. In der Fraktion IV finden sich zwei Kohlenwasserstoffe, einer vom Sdp. 72—73°, der ev. ein Cyclohexadien darstellt. und einer vom Sdp. 103—105°, ev. ein Tetrahydro-toluol²⁾.

¹⁾ Vergl. die Zusammenstellung in der Diss. von *E. Geiger*. Die Menge des Destillates hängt natürlich sehr von der Art der Destillation ab, z. B. ist in der früheren Arbeit, *Helv. 5, 790 (1922)* von *Fritsch* nur so lange destilliert worden, bis im Rückstand ein festes Harz blieb; es wurden deshalb nur 60—70% Destillat gewonnen. Bei der vor sichtigen, stufenweisen Destillation ist die Ausbeute an Destillat noch geringer.

²⁾ Vergl. Diss. *E. Geiger*, Zürich.

Die Hauptfraktion VI wurde durch weitere fraktionierte Destillation zerlegt, und spezifisches Gewicht und Brechung bestimmt; entsprechend der *Harries'schen* Angabe¹⁾ zeigt sich, dass in tiefsiedenden Anteilen ev. ein dreifach ungesättigtes aliphatisches Terpen enthalten sein muss.

Sdp. 13 mm	D ₄ ²⁰	n _D ²⁰	Molekularrefraktion	
			Gef.	Ber.
58—59°	0,822	1,4649	45,66	45,25
65°	0,834	1,4702	45,53	
65,5—67,5°	—	1,4716	—	
68—69°	0,841	1,4725	45,34	
69—70°	—	1,4729	—	

Konstanten des Dipentens²⁾.

$$D_4^{20,85} = 0,8402 \quad n_D^{20,85} = 1,47743$$

$$\text{Myrceen } D_4^{16} = 0,8050 \quad n_D^{16} = 1,4680$$

Hauptsächlich die höhersiedenden Fraktionen geben mit Bromwasserstoff und Eisessig Dipenten-dihydrobromid, aber nie quantitativ, sondern höchstens 50% Ausbeute, so dass ausser Dipenten auch andere monocyclische Terpene darin enthalten sind.

Stufenweise pyrogene Zersetzung des Kautschuks.

175 gr Plantagenkautschuk wurden ca. 8 Std. in einem Fraktionierkolben unter Durchleiten von Kohlendioxyd bei 300—320° destilliert, so 50 gr Destillat erhalten, während in dem Kolben Polycyclokautschuk neben den höhersiedenden Zersetzungsprodukten des Kautschuks zurückbleibt. Das Destillat wurde fraktioniert mit folgendem Resultat:

I. 30—40° Isopropen)	4,5 gr = 9%
II. 40—150°	3,0 „
III. 50—60° 11 mm	2,5 „
IV. 60—65° 11 mm	21,0 „ = 42%
V. 65—120° 11 mm	5,0 „
VI. 120—135° 11 mm	4,0 „
VII. 135—180° 11 mm	4,5 „
VIII. über 180° 11 mm	4,0 „
	48,5 gr

Die Terpenfraktion IV, der Hauptanteil, besteht aus fast reinem Dipenten, Sdp. 54,5—55,5° bei 10 mm.

$$D_4^{20} = 0,8448 \quad n_D^{20} = 1,47285$$

$$\text{Mol.-refr. gef. 45,19 ber. 45,246 } ^3)$$

¹⁾ Vergl. *Harries*, „Untersuchungen über natürliche und künstliche Kautschukarten“, Berlin 1919, S. 11; B. 35, 3266 (1902).

²⁾ Vergl. *Brühl*, Soc. 91, 121 (1907).

³⁾ Nach Versuchen von Hrn. *E. Eichenberger*.

Aus dem Dipenten wurde mit Bromwasserstoff-Eisessig wieder fast quantitativ das Dihydrobromid ausgeschieden.

Es wurde weiter Plantagenkautschuk bei 300° im Vakuum destilliert mit folgendem Resultat:

50 gr Plantagenkautschuk gaben 28 gr Destillat + 21 gr Rückstand,

100 gr Plantagenkautschuk gaben 47 gr Destillat + 49 gr Rückstand.

100 gr Plantagenkautschuk im Kohlendioxydstrom: bei 300° lieferte 29 gr Destillat und durch nachträgliches Erhitzen im Vakuum wurden noch 15 gr höhersiedende Zersetzungsprodukte erhalten, also gesamt 44 gr Destillat und 53 gr Rückstand, der fast vollständig aus Poly-cyclokautschuk besteht.

Schliesslich wurde Kautschuk stufenweise zersetzt, erst bei 300° im Vakuum, dann der rückständige Poly-cyclokautschuk durch höheres Erhitzen auf 350—400°, und je 50 gr des Destillates wurden fraktioniert. Dabei zeigte sich, dass in der ersten Stufe wieder relativ viel Dipenten enthalten war (24% des Gesamtdestillates) und 20% hochsiedende Kohlenwasserstoffe, während in der zweiten Stufe bei Zerfall des Poly-cyclokautschuks weniger tiefsiedende und mehr hochsiedende (über 60%) entstehen; Dipenten konnte nicht nachgewiesen werden, Isopren nur unsicher. Entsprechend der Angaben in der vorigen Arbeit zerfällt also Poly-cyclokautschuk vor allem in höhersiedende Kohlenwasserstoffe und liefert kein Dipenten, während Kautschuk in relativ guter Ausbeute Dipenten gibt.

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

Über acidimetrische Titration und Zusammensetzung der Handelsmilchsäure

von R. Eder und F. Kutter.

(16. IV. 26.)

Da die Milchsäure in den letzten Dezennien in wissenschaftlicher und praktischer Hinsicht immer mehr an Bedeutung gewonnen hat¹⁾, haben wir Veranlassung genommen, ihre Bestimmung durch acidimetrische Titration zu überprüfen und versucht, einige Unsicherheiten hinsichtlich der Zusammensetzung der Handelsprodukte abzuklären²⁾.

*Johannes Wislicenus*³⁾ zeigte im Jahre 1872, dass in der Handelsmilchsäure nicht reine α -Oxypropionsäure von der Formel:

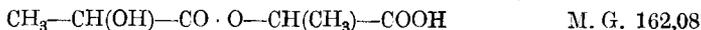


¹⁾ Vgl. *C. Neuberg* und *M. Kobel*. Über die Milchsäure in ihrer Bedeutung für die Chemie und Physiologie. *Z. Ang.* **38**, 761 (1925).

²⁾ Ausführlicheres über die qualitative und quantitative Prüfung der Milchsäure in der Diss. von *F. Kutter*, E. T. H. Zürich 1926; vgl. auch *R. Eder* und *F. Kutter*, *Helv.* **9**, 355 (1926).

³⁾ *A.* **164**, 181 (1872).

vorliegt, sondern dass diese sich schon bei gewöhnlicher Temperatur partiell anhydriert, wobei Milchsäure-anhydrid (Lactyl-milchsäure) von der Formel:



entsteht.

Trotz dieser Feststellung gehen die Ansichten über die Zusammensetzung der Handelsmilchsäure auch heute noch sehr auseinander. In der britischen Pharmacopöe wird Milchsäure als „wässrige Lösung, welche mindestens 75% freie Milchsäure ($\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$) und höchstens 10% Lactid ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_4$) enthält“, definiert. *O. Diels*¹⁾ und *Ludwig-Mossler*²⁾ erwähnen weder von Lactid noch von anhydrierter Säure etwas. *A. F. Holleman*³⁾ schreibt: Wenn Milchsäure bei gewöhnlichem Druck erhitzt wird, um sie von Wasser zu befreien, so geht gleichzeitig ein Teil der Säure in Anhydrid (Lactid) über. In gleichem Sinne sprechen sich *A. Bernthsen*⁴⁾ und *R. Anschütz*⁵⁾ aus. Nach *D. Fischer*⁶⁾ ist Milchsäure des Arzneibuches ein Gemisch von eigentlicher Milchsäure, Dilactylsäure (irrtümlicherweise mit der Lactyl-milchsäureformel charakterisiert) oder Lactyl-milchsäure, Wasser und vielleicht auch kleinen Mengen von Lactid. *L. Medicus*⁷⁾ definiert die Milchsäure als eine Lösung von Milchsäure und Anhydriden, die neben dem Lactid wohl auch Dimilchsäure enthalten (irrtümlicherweise Formel für Lactyl-milchsäure).

Wasserfreie Milchsäure erwähnen einzig *Krafft* und *Dyes*⁸⁾, welche dieselbe durch Fraktionieren der konzentrierten Lösung bei 0,5—1 mm Druck erhielten.

Über Lactyl-milchsäure berichten *Pelouze*⁹⁾ und *Engelhardt*¹⁰⁾. Besondere Berücksichtigung verdienen jedoch die Arbeiten von *J. Wislicenus*¹¹⁾, welcher verschiedene Versuche mit Lactid ausführte.

In den neueren Arbeiten von *E. Jungfleisch* und *M. Godchot*¹²⁾ wurden noch weitere Anhydrierungsprodukte charakterisiert. Nach *J. U. Nef*¹³⁾ liefert Milchsäure beim Erhitzen auf 90° hauptsächlich Monolactyl-milchsäure, bei 100—110° immer mehr und mehr Di-, Tri-, Tetra- und Pentalactyl-milchsäuren und erst beim Erhitzen auf 180 bis 250° im Vakuum Lactid.

¹⁾ Einführung in die organische Chemie. IV. Aufl., 1922.

²⁾ Chemie, III. Aufl., 1920.

³⁾ Lehrbuch der organischen Chemie. XV. Aufl., 1920.

⁴⁾ Kurzes Lehrbuch der organischen Chemie. XV. Aufl., 1921.

⁵⁾ *V. v. Richter's Organische Chemie*. XI. Aufl., Bd. I, 1909.

⁶⁾ Lehrbuch der Chemie für Pharmazeuten. VII. Aufl., 1914.

⁷⁾ Massanalyse. IX. u. X. Aufl., 1911.

⁸⁾ B. **23**, 2539 (1895).

⁹⁾ A. **53**, 114 (1845).

¹⁰⁾ A. **70**, 241 (1849).

¹¹⁾ A. **164**, 181 (1872); **133**, 257 (1865); **167**, 318 (1873).

¹²⁾ C. r. **140**, 502 (1905); **144**, 979 (1907); **145**, 72 (1907).

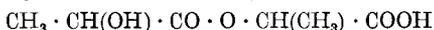
¹³⁾ A. **403**, 319 (1914); Ref. C. **1914**, I, 1491.

R. Dietzel und *R. Krug*¹⁾ erhielten bei 10 Stunden langem Erhitzen von 90-proz. Milchsäure auf 120° Monolactyl-milchsäure. Wurde die Zeit des Erhitzens bei gleicher Temperatur auf 20 Stunden ausgedehnt, so erhielten sie Di- und Trilactyl-milchsäure. Bei 120 Stunden langem Erhitzen waren aller Wahrscheinlichkeit nach Tetra- und Pentalactyl-milchsäuren vorhanden. Die Verfasser geben auch eine verbesserte Darstellungsvorschrift für Dimilchsäure an.

Die einzelnen Produkte werden in den erwähnten Arbeiten wie folgt charakterisiert:

1) Milchsäure: $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{COOH}$
 Smp. 18°; Kp._{14–15} 122°; Kp._{0,5–1} 82–85°
 Äusserst hygroskopisch und zerfliesslich²⁾.

2) Lactyl-milchsäure (Milchsäure-anhydrid): Diese Säure figurirt in der Literatur oft auch unter der Bezeichnung Dilactylsäure, was zu Verwechslungen mit der sub 5) erwähnten Säure führen kann.



Leicht schmelzbare, blassgelbe, amorphe Masse.

Kaum löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Äther³⁾.

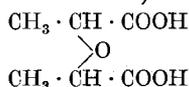
3) Lactyl-lactylmilchsäure (Dilactyl-milchsäure):



Smp. 39°; Kp.₂₀ 235–240°. Leicht löslich in Äther, Chloroform, Benzol und Eisessig. Sehr hygroskopisch⁴⁾.

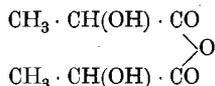
4) Polylactyl-milchsäuren: Noch nicht rein hergestellt⁵⁾.

5) Dilactylsäure (Dimilchsäure):



Smp. 105–107°. Leicht löslich in Wasser, Äther, Chloroform, Eisessig, schwer in Benzol⁶⁾.

6) Eigentliches Milchsäure-anhydrid: Noch nicht rein hergestellt⁷⁾.



¹⁾ B. 58, 1307 (1925).

²⁾ *Krafft* und *Dyes*, Beilstein III, 272.

³⁾ *Pelouze*, Beilstein III, 282.

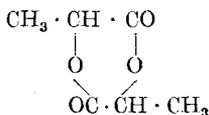
⁴⁾ *Jungfleisch* und *Godchot*, Beilstein III, 283. Diese Säure ist neuerdings auch von *Dietzel* und *Krug* (B. 58, 1314 (1925)) erhalten worden, welche irrtümlich glauben, sie zum ersten Mal krystallinisch gewonnen zu haben.

⁵⁾ *Nef*, loc. cit. *Dietzel* und *Krug*, loc. cit.

⁶⁾ *Jungfleisch* und *Godchot*, C. r. 144, 979 (1907) und *Tanatar* und *Tschelebiev*, B. 23, 325 (1890) (Ref.); Beilstein III, 279. *Dietzel* und *Krug*, loc. cit.

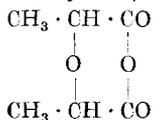
⁷⁾ *Wurtz* und *Friedel*, A. 119, 374 (1861) und *von der Brüggén*, A. 148, 225 (1868).

7) Lactid: Äthyliden-carbonylid nach der Genfer Nomenklatur¹⁾.



Smp. 120°²⁾. Smp. 121,8°³⁾.

8) Lactid (Dimilchsäure-anhydrid):



Kp.₂₀ 110°⁴⁾.

I. Titrationsmethode.

Für die Analyse ist vor allem die Frage von Wichtigkeit, ob in käuflichen Milchsäuren Anhydrid und Lactid, eventuell auch Polylactylsäuren vorhanden sind.

Aus den alkoholischen Hydroxylgruppen zweier Molekeln Milchsäure tritt nur unter besonderen Umständen Wasser aus, nämlich beim Erhitzen eines milchsäuren Salzes. Aus diesem Grunde ist nicht anzunehmen, dass sich Dilactylsäure und das ihr entsprechende Lactid (Formel 8) in der Handelssäure befinden.

Als Anhydrierungsprodukt kommt sicher Monolactyl-milchsäure in Betracht. Möglicherweise könnten noch Lactyl-lactyl-milchsäure und im schlimmsten Falle noch sehr kleine Mengen von Trilactyl-milchsäure vorhanden sein, deren Bestimmung bis heute noch nicht gelungen ist. Lactid der Formel 7 ist nicht vorhanden, wie wir im II. Abschnitt dieser Arbeit zeigen werden.

Ulzer und Seidel⁵⁾ haben gefunden, dass man bei der Titration von Milchsäurelösungen höhere Resultate erhält, wenn man mit überschüssiger titrierter Lauge kocht, als wenn man in der Kälte titriert. Sie führen diese Erscheinung auf einen Gehalt von lactonartigen Anhydriden zurück. Degener⁶⁾ glaubt, dass in der Hitze auch das alkoholische Hydroxyl neutralisiert werde, indem er bei 100° 9% bis 12% mehr Alkali verbrauchte.

G. Calcagni und L. Bernardini⁷⁾ haben hingegen bewiesen, dass die alkoholische Hydroxylgruppe der Milchsäure keinen Einfluss auf die Titration ausübt.

¹⁾ R. Anschütz, B. 45, 2380 (1912).

²⁾ Wislicenus, loc. cit.

³⁾ O. Ringer und A. Skrabal, M. 43, 507 (1922).

⁴⁾ Jungfleisch und Godchot, loc. cit.

⁵⁾ M. 18, 138 (1897).

⁶⁾ C. 1897, II. 936.

⁷⁾ G. 43, I, 1 (1913); Ref. C. 1913, I, 387.

*R. Kunz*¹⁾ titriert die mit Wasser verdünnte Milchsäure mit 0,5-n. Natronlauge unter Verwendung von Phenolphthalein, fügt eine genau gemessene, überschüssige Menge Lauge hinzu, erwärmt 5 Minuten auf dem Wasserbade, wodurch Milchsäure-anhydrid in Alkalilactat übergeführt wird. Darauf lässt man 0,5-n. Schwefelsäure bis zur Neutralisation zufließen, fügt noch 1 bis 2 cm³ der Säure im Überschuss dazu und erwärmt nochmals 2 Minuten auf dem Wasserbade, um etwaige aus der Luft angezogene Kohlensäure zu entfernen. Sodann wird mit 0,5-n. Lauge austitriert. Wird die verbrauchte Menge Lauge der ersten Titration mit A, die der zweiten mit B bezeichnet, so entspricht:

A—B der Menge freier Milchsäure

2B der Menge anhydrierter Milchsäure.

Eine ähnliche Vorschrift stammt von *M. Philip*²⁾. Die von *L. Monin*³⁾ angegebene Bestimmungsmethode basiert auf der irrthümlichen und bereits von *M. Sunder*⁴⁾ zurückgewiesenen Annahme, dass Handelsmilchsäure keine Lactyl-milchsäure, wohl aber Dextrin enthalte.

*A. Besson*⁵⁾ hat die Methode von *R. Kunz* dahin abgeändert, dass er die Anhydridverseifung in der Kälte durch 10 Minuten langes Stehen mit einem Laugenüberschuss ausführen lässt.

*W. Klapproth*⁶⁾ hingegen empfiehlt wieder, die zu untersuchende Säure mit einem Laugenüberschuss zu erwärmen, da die Umsetzung bei Anwesenheit sehr geringer Mengen überschüssiger Lauge nur langsam erfolgt. Ferner macht er darauf aufmerksam, dass die Menge der nach der Verseifung zugesetzten Säure nicht gleichgültig und ein Kochen mit überschüssiger Schwefelsäure überhaupt bedenklich sei, da wieder Anhydrid gebildet werde. Aus diesem Grunde soll nach der Verseifung mit Säure zurücktitriert und ein Überschuss von nur 1 cm³ n. Schwefelsäure zugegeben werden. Nach 2 Minuten dauerndem Erwärmen im siedenden Wasserbade wird mit n. Natronlauge zu Ende titriert. In einer weiteren Arbeit führt *Besson*⁷⁾ aus, dass ein Zusatz von 3 cm³ überschüssiger Lauge auch für eine sehr anhydridreiche Milchsäure durchaus genüge, um in 10 Minuten bei Zimmertemperatur eine vollständige Umsetzung der Lauge mit dem Anhydrid herbeizuführen. Die Erwiderungen von *Klapproth*⁸⁾ und *Besson*⁹⁾ bringen keinen weiteren Fortschritt.

1) Z. österr. Apoth. Ver. **39**, 186 (1901); Ref. C. **1901**, I, 791.

2) Ledermarkt Kollegium **1906**, 88; Ref. C. **1906**, I, 1374.

3) Rév. gén. mat. color. **14**, 279 (1910); Ref. Ch. Z. Rep. **36**, 596 (1910).

4) Rév. gén. mat. color. **14**, 312 (1910).

5) Ch. Z. **35**, 26 (1911); Ref. C. **1911**, I, 688.

6) Ch. Z. **35**, 1026 (1911); Ref. C. **1911**, II, 1379.

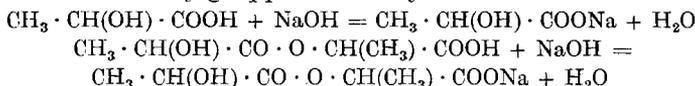
7) Ch. Z. **35**, 1209 (1911); Ref. C. **1911**, II, 1885.

8) Ch. Z. **35**, 1409 (1911).

9) Ch. Z. **36**, 297 (1912).

Nach vorerwähnter Literatur handelt es sich bei der Bestimmung von Handelsmilchsäure im wesentlichen darum, den Gehalt an freier Milchsäure und an Lactyl-milchsäure zu ermitteln.

Bei der direkten Titration wird nicht nur die Milchsäure, sondern auch die freie Carboxylgruppe der anhydrierten Säure titriert.



Beim Kochen mit überschüssiger Lauge und nachfolgender Rücktitration mit Säure wird dann das Natriumsalz der Lactyl-milchsäure verseift, wozu wiederum ein Mol. Natronlauge notwendig ist.



Somit ist diejenige Menge Natronlauge, die zur Verseifung gebraucht wird, von derjenigen der direkten Titration abzuzählen, um den Gehalt der nicht anhydrierten Säure zu erhalten.

Der Gehalt an anhydrierter Säure, berechnet als Lactyl-milchsäure, entspricht der Menge Lauge, die zur Verseifung notwendig ist.

$$1 \text{ cm}^3 \text{ n. NaOH} = 0,09005 \text{ gr } \text{CH}_3 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{COOH}$$

$$1 \text{ cm}^3 \text{ n. NaOH} = 0,07203 \text{ gr } \text{CH}_3 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CO} \cdot \text{O} \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{COOH}$$

Es ist jedoch gebräuchlich, die anhydrierte Säure ebenfalls als Milchsäure zu berechnen, wobei 1 Molekel Lactyl-milchsäure = 2 Molekeln Milchsäure gesetzt wird.

Werden

p gr Milchsäure eingewogen und

a cm³ n. Natronlauge bei der direkten Titration und

b cm³ n. Natronlauge bei der Verseifung verbraucht, so beträgt der Gehalt an

$$\text{freier Milchsäure} = \frac{9,005 (a-b)}{p} \% \text{ und an}$$

$$\text{anhydrierter Milchsäure} = \frac{18,01 b}{p} \% \\ \text{(als Milchsäure berechnet)}$$

Wir titrierten Milchsäure mit folgenden Indikatoren:

Neutralrot (as.-Dimethyl-diamino-phenazinchlorid), Phenolrot (Phenol-sulfon-phthaleïn), Kresolrot (o-Kresol-sulfon-phthaleïn), α -Naphthol-phthaleïn, Thymolblau (Thymolsulfon-phthaleïn), Bromthymolblau (Dibrom-thymol-sulfon-phthaleïn) und Phenolphthaleïn.

Die erstgenannten Indikatoren haben gegenüber den letztgenannten den Vorteil geringerer Kohlensäureempfindlichkeit. Diese Empfindlichkeit macht sich immerhin schon bei Phenolphthaleïn bemerkbar, besonders dann, wenn beim Titrieren die Lösung intensiv mit Luft in Berührung kommt.

Da die für Arznei- oder Genusszwecke gebrauchte Milchsäure farblos oder höchstens sehr schwach gelblich gefärbt ist, so wird der Farbumschlag der einzelnen Indikatoren nicht beeinträchtigt.

Für technische, gelb gefärbte Milchsäure macht die Erkennung des Titrationsendpunktes mit Neutralrot oder Phenolphthalein bereits Schwierigkeiten. Hier eignet sich ein Indikator, der von gelb nach blau umschlägt, besser. Durch die gelben Farbstoffe der technischen Milchsäure wird jedoch die blaue Farbe des alkalischen Indikators beim Umschlagspunkt grün. Die Verwendung von Thymolblau, welches noch für viele andere Titrationsen sehr geeignet ist, scheint auch hier zweckmässig zu sein.

Von wesentlichem Einfluss auf die Titration ist der Kohlensäurefehler.

Vor allem muss der Gehalt der zur Titration verwendeten Lauge an Carbonat berücksichtigt werden. Bei der direkten Titration übt dieser Gehalt keinen Einfluss aus, indem Natriumcarbonat mit überschüssiger Säure vollständig neutralisiert wird. Im umgekehrten Fall wird das Natriumcarbonat erst in Bicarbonat übergeführt, welches gegen Phenolphthalein sauer reagiert, so dass der Endpunkt zu früh eintritt.

Wie nachfolgendes Titrationsschema zeigt, wird bei der Titrationmethode von *Kunz* der Kohlensäurefehler berücksichtigt; nicht hingegen bei der Methode nach *Klapproth*¹⁾. Nach letzterem Autor erhält man beim Arbeiten mit einer möglichst carbonatfreien Lauge im allgemeinen befriedigende Ergebnisse, wenn die zur Verseifung nicht verbrauchte Lauge mit Säure einfach bis zur Entfärbung von Phenolphthalein titriert wird, ohne nochmals mit einem Säureüberschuss zu erwärmen.

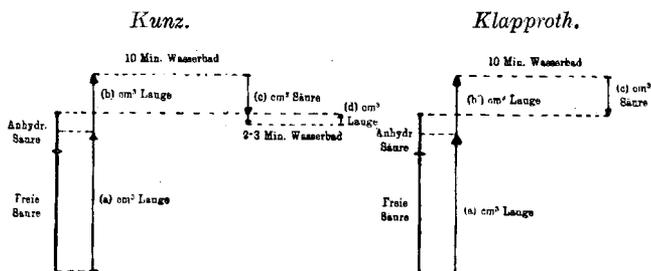


Fig. 1.

Die Fehler, welche mit Laugen von 0,5%, 1%, 2%, 3%, 4% und 5% Carbonatgehalt entstehen, berechnen sich in Kubikzentimetern Lauge oder in Prozent Milchsäure, unter der Annahme von 1 gr bzw. 2 gr Einwage bei der Titration mit 0,1-n. bzw. n. Lauge, wie folgt:

¹⁾ *Lunge-Berl*, Chem.-tech. Untersuchungsmethoden. VII. Aufl. (1923) Bd. III, S. 1194.

Gehalt an Na ₂ CO ₃	0,5%	1%	2%	3%	4%	5%
Fehler in cm ³ Lauge bei einem Verbrauch von 5 cm ³ . . .	0,012	0,025	0,050	0,075	0,100	0,125
Fehler in % Milchsäure bei Titration mit 0,1-n. Lauge .	0,011	0,022	0,045	0,067	0,090	0,102
Fehler in % Milchsäure bei Titration mit n. Lauge . . .	0,056	0,112	0,225	0,337	0,450	0,512
Fehler in cm ³ Lauge bei einem Verbrauch von 10 cm ³ . .	0,025	0,05	0,10	0,15	0,20	0,25
Fehler in % Milchsäure bei Titration mit 0,1-n. Lauge .	0,022	0,045	0,090	0,135	0,180	0,205
Fehler in % Milchsäure bei Titration mit n. Lauge . . .	0,112	0,225	0,450	0,675	0,900	1,025
Fehler in cm ³ Lauge bei einem Verbrauch von 20 cm ³ . .	0,05	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5
Fehler in % Milchsäure bei Titration mit 0,1-n. Lauge .	0,045	0,09	0,18	0,27	0,36	0,45
Fehler in % Milchsäure bei Titration mit n. Lauge . . .	0,225	0,45	0,90	1,35	1,80	2,25

Daraus ersehen wir, dass der Carbonatfehler der Lauge viel mehr ins Gewicht fällt, als meist angenommen wird. Mit n. Lauge darf dieser Fehler nur vernachlässigt werden, wenn diese höchstens 0,5% Carbonat enthält. Bei Milchsäure von einem Gesamtsäuregehalt von nur 50% kann mit einer (ca. 1%) carbonatarmer n. Lauge titriert werden, ohne dass ein erheblicher Fehler entsteht. Praktisch enthält aber die Lauge fast immer etwa 2—3% Carbonat. Bei der Titration mit 0,1-n. Lauge kann der Carbonatfehler bei niedern Milchsäurekonzentrationen (bis 50%) überhaupt vernachlässigt werden. Im übrigen wird der Fehler in der Milchsäurebestimmung mit einer carbonatarmer 0,1-n. Lauge 0,1% des Gehaltes nicht überschreiten.

Mit der Frage der Verseifung haben sich in neuerer Zeit *Anschütz*¹⁾, *Holmberg*²⁾, *Ward*³⁾ und *H. Johansson* und *H. Sebelius*⁴⁾ befasst. Letztgenannte Forscher fanden, dass eine ziemlich allgemeingültige Regel besteht, nach welcher die Hydratation oder Hydrolyse organischer Verbindungen von Wasserstoffionen stark beschleunigt wird, und dass die Reaktionsgeschwindigkeit der Wasserstoffionenkonzentration proportional ist.

Umgekehrt fanden aber *Rivett* und *Sidgwick*⁵⁾, dass Wasserstoffionen die Wasseranlagerung an Säure-anhydride nicht beeinflussen, und

¹⁾ A. **392**, 100 (1912).

²⁾ B. **45**, 2997 (1912) und Z. physikal. Ch. **84**, 453 (1919).

³⁾ Soc. **101**, 2534 (1912).

⁴⁾ B. **51**, 480 (1918).

⁵⁾ Soc. **97**, 1677 (1910).

dass dies auch der Fall ist bei den neutralen, aliphatischen β -Lactonen, welche mit Wasser in die entsprechenden Oxyssäuren übergehen.

H. Johansson und *H. Sebelius*¹⁾ fanden, gestützt auf die Resultate obiger Forscher, dass die gewöhnlichen Gesetze der Esterkatalyse auch für Lactylmilchsäure gelten, besonders wenn die verschiedenen Reaktionsgeschwindigkeiten des Säure-anions und der undissoziierten Säuremolekeln berücksichtigt werden. Die Verseifung von Lactylmilchsäure vollzieht sich bei Zimmertemperatur in neutraler Lösung sehr langsam, in saurer Lösung bedeutend schneller und in alkalischer Lösung sehr geschwind, jedoch nicht augenblicklich. Was indessen die erste Stufe, die Aufspaltung des Ringes betrifft, so geht sie in mässig saurer Lösung in Form zweier von einander unabhängiger, gleichzeitiger Reaktionen vor sich und zwar die eine ohne, und die andere mit Wasserstoffionen-Katalyse.

Für Lactid gilt unter Verwendung der üblichen Bezeichnungen die Geschwindigkeitsgleichung:

$$\frac{dx}{dt} = k_1(a-x) \times k_2(H^+)(a-x)$$

wobei die Zeit in Minuten, und für $k_1 = 0,00313$ und für $k_2 = 0,0611$ angegeben werden.

Die Spaltung des Sechsrings von Glykolid und Lactid vollzieht sich sowohl mit als auch ohne katalysierende Einwirkung der Wasserstoffionen.

O. Ringer und *A. Skrabal*²⁾, die sich ebenfalls mit dieser Frage beschäftigten, zeigten, dass Aceton und noch mehr Alkohol die Wasserverseifung des Lactids hemmten.

P. C. Thompson und *K. Suzuki*³⁾ fanden, dass es nicht notwendig sei, mit überschüssiger Lauge zu erhitzen, da Lactid schon in der Kälte innerhalb 10 Minuten vollständig mit Alkalihydroxyd oder Calciumhydroxyd reagiere, wenn letzteres in grossem Überschuss vorhanden ist. In der gleichen Abhandlung erwähnen jedoch die Autoren, dass beim Erhitzen ein höherer Lactidgehalt erhalten werde, als beim Arbeiten in der Kälte. Auch Wasser führt Lactid in Milchsäure über und zwar ist die Geschwindigkeit proportional der Verdünnung. Deshalb sind Bestimmungen von Lactid nutzlos, wenn verdünnte Lösungen angewandt werden.

Da gewisse Verunreinigungen der Handelsmilchsäure die Titration beeinflussen können, ist es notwendig auf solche zu prüfen. Es kommen hauptsächlich Zucker und Dextrin in Betracht, worauf bereits *L. Monin*⁴⁾ hingewiesen hat. *J. U. Nef*⁵⁾ hat die Reaktionsprodukte, welche bei der Einwirkung von Lauge auf Kohle-

¹⁾ B. 52, 745 (1919).

²⁾ M. 42, 49. (1921); 43, 507 (1922).

³⁾ J. Soc. Chem. Ind. 37, 343 A (1918); Ref. Soc. Abstr. 114, ii, 249 (1918).

⁴⁾ loc. cit.

⁵⁾ A. 376, 1 (1910).

hydrate entstehen, einlässlich studiert. Wir beschränkten uns lediglich darauf, den Verbrauch von n. Lauge bei Anwesenheit einiger Kohlehydrate zu ermitteln.

Es wurde die in folgender Tabelle angegebene Menge eines Kohlehydrats in 40 cm³ Wasser gelöst, mit 10 cm³ n. Natronlauge versetzt und auf das Wasserbad gestellt. Nach dem Abkühlen in fließendem Wasser wurde mit 0,5 n. Schwefelsäure zurücktitriert.

Angewandte Menge in Gramm	1,0	1,0	0,1	0,1	0,01	0,01	0,01 ¹⁾	0,01 ¹⁾
Einwirkungsdauer d. Lauge in Min.	240	10	30	10	60	10	60	15
Traubenzucker . . .		ca. 6 ²⁾	0,83	0,85	0,12	0,12	0,4	0,15
Milchzucker . . .		„ 7 ²⁾	0,80	0,80	0,12	0,10	0,25	0,15
Rohrzucker . . .	0,46	0,25	0,00	0,00	0,05	0,00	0,45	0,18
Techn. Dextrin . . .		3,0 ²⁾	0,7	0,2	0,02	0,02	0,05	0,0
Reines Dextrin . . .			0,35	0,08				
Ozonstärke . . .					0,05	0,07	0,2	0,0
Glycerin	0,16	0,0						

Bei einer Einwage von 2 gr Milchsäure, die mit 0,5% Kohlehydrat verunreinigt ist, kann 0,1 cm³ n. Lauge, entsprechend 0,45% Milchsäure, mehr verbraucht werden, als der wirklich vorhandenen Milchsäure entspricht.

Nun werden aber noch viel kleinere Mengen von Dextrin, Stärke oder Zucker mit Jodlösung bezw. der *Fehling'schen* Reaktion nachgewiesen. Deshalb kommen wir zu dem Schlusse, dass in Pharmacopöe-milchsäure Kohlehydratmengen, welche mit genannten Reaktionen nicht mehr nachgewiesen werden, keinen Einfluss auf die Titration ausüben.

Berechnung der Fehler der Titrationsmethode.

A. *Benedetti-Pichler*³⁾ stellt für die grundlegenden Arbeiten jeder Analysenmethode folgende Forderungen auf:

- 1) Bestimmung der Ausgangsmenge p.
- 2) Chemische und physikalische Operationen zur Isolierung der Bestimmungsform, bezw. zur Vorbereitung der Titration.
- 3) Messung der Bestimmungsform bezw. derjenigen Menge Agens, mit welcher sich der zu messende Stoff X umgesetzt hat, im Falle der Titration.

¹⁾ 0,01 gr des Kohlehydrates wurde in einer 5-proz. Milchsäurelösung gelöst und nach 1 Monat untersucht.

²⁾ Die Lösungen wurden anfänglich gelbgrün, dann dunkelbraun.

³⁾ Z. anal. Ch. **61**, 305 (1922).

Der Prozentgehalt P ergibt sich nun allgemein zu:

$$P = f \cdot M \cdot \frac{100}{p} \%$$

worin M die Anzahl Masseinheiten der Titrierflüssigkeit und f den Umrechnungsfaktor, welcher der betreffenden Methode eigentümlich ist, darstellt.

Wir haben nun die Fehler berechnet, wie sie bei der Milchsäuretitration entstehen können. Dabei gehen wir aus von unsern Grundgleichungen.

$$X = \frac{9(a-b)}{p} \qquad Y = \frac{18b}{p}$$

Die Grösse des Fehlers Z_1 im Prozentgehalt, welcher durch die Messung von a und b bewirkt wird, kann wie folgt berechnet werden.

$$\begin{aligned} X \pm \Delta X &= \frac{9(a \pm \Delta a) - 9(b \pm \Delta b)}{p} = \frac{9(a-b)}{p} \pm \frac{9(\Delta a - \Delta b)}{p} \\ \pm \Delta X &= \pm \frac{9}{p} (\Delta a - \Delta b) \end{aligned}$$

Und analog für Y :

$$\pm \Delta Y = \pm \frac{18}{p} \Delta b$$

Betrachten wir nun zuerst die Fehler für den Gehalt an freier Säure (X). Da diese Grösse durch zwei Titrationen bestimmt wird, so haben wir auch in der Fehlerberechnung zwei Variable.

Es ergeben sich folgende Möglichkeiten:

1) Δa und Δb sind gleich gross und von gleichem Vorzeichen. In diesem Falle haben wir mit keinem Fehler zu rechnen.

2) Δa und Δb sind gleich gross, jedoch von verschiedenem Vorzeichen. Unsere Gleichung geht über in

$$\pm \Delta X = \pm \frac{18}{p} (\Delta a)$$

Je nach der Grösse von Δa ergeben sich für verschiedene Einwagen folgende maximale Fehler ΔX :

Einwage $\pm \Delta a =$	0,1 gr $\pm \Delta X =$	0,5 gr $\pm \Delta X =$	1,0 gr $\pm \Delta X =$	2,0 gr $\pm \Delta X =$	4,0 gr $\pm \Delta X =$
0,01 cm ³	1,80	0,36	0,18	0,09	0,045
0,03 „	5,40	1,08	0,54	0,27	0,135
0,05 „	9,00	1,80	0,90	0,45	0,225
0,10 „	18,00	3,60	1,80	0,90	0,45

3) Δa und Δb sind ungleich gross und von gleichem Vorzeichen. $\Delta a > \Delta b$ bzw. $\Delta b > \Delta a$. Der Fehler ist kleiner als die Hälfte des in obiger Tabelle angegebenen Wertes für Δa bzw. Δb .

4) Δa und Δb sind ungleich gross und von verschiedenem Vorzeichen. Der Fehler ist kleiner als der in obiger Tabelle dem grösseren Δ entsprechende Wert und grösser als der dem kleineren Δ entsprechende.

Für Y beträgt der Fehler gleich viel, wie für den Fall 2) bei X .

Somit ergibt sich als maximaler Titrationsfehler, berechnet auf die Gesamtsäure, der doppelte Wert, welcher in obiger Tabelle angegeben ist.

$$Z_1 \cdot \max. = \frac{18}{p} (\Delta a + \Delta b)$$

Die zweite wichtige Fehlerquelle ist diejenige der Einwage. Während man glaubt, von p -Einheiten auszugehen, geht man in Wirklichkeit von $p \pm \Delta p$ -Einheiten aus, weshalb man dann statt $a + b$ Masseinheiten Lauge $(a \pm \Delta a) + (b \pm \Delta b)$ Masseinheiten findet.

Um die Rechnung nicht unnötigerweise zu komplizieren, berechnen wir nur den Fehler für die Gesamtsäuremenge ΔZ_2 und benützen zu diesem Zweck die Formel von *Benedetti-Pichler*¹⁾.

$$\Delta Z_2 = Z \frac{\Delta p}{p} \%$$

Wir erhalten folgende Werte: Δp betrage ± 1 mgr.

$p =$	0,1	0,5	1,0	2,0	4,0
Säurekonzentrat.	ΔZ_2 in %				
100%	1,0	0,2	0,1	0,05	0,025
90%	0,9	0,18	0,09	0,045	0,022
80%	0,8	0,16	0,08	0,040	0,020
50%	0,5	0,10	0,05	0,025	0,012
20%	0,2	0,04	0,02	0,010	0,005

Für $\Delta p = \pm 0,5$ mgr beträgt der Fehler die Hälfte der in obiger Tabelle angegebenen Werte.

Fehler, die aus Temperaturschwankungen und solche, die aus den Umrechnungsfaktoren resultieren, können in vorliegendem Fall vernachlässigt werden.

Der maximale Gesamtfehler ΔZ beträgt also $\Delta Z_{1 \max.} + \Delta Z_{2 \max.}$. Die grösste Abweichung in den Werten Z einer Reihe von Bestimmungen bei ein und demselben Material wird bei gleichen Bedingungen den zweifachen Betrag des maximalen Fehlers ΔZ erreichen, wofür *Benedetti-Pichler*¹⁾ den Namen Streuung einführt.

Nach den in den Pharmacopöen üblichen Milchsäureanalysenvorschriften werden 2 gr Säure mit n. Lauge titriert. Rechnen wir

¹⁾ loc. cit.

nun mit 20 Tropfen pro 1 cm^3 und einem Fehler von einem Tropfen ($0,05 \text{ cm}^3$), so erhalten wir für ΔZ_1 den grossen Wert von $0,9\%$.

Da nun von der schweizerischen Pharmacopöe $0,5 \text{ mgr}$ als unwägbar bezeichnet wird, so rechnen wir mit diesem Wägefehler. Dies ergibt bei einer 80-proz. Säure für $\Delta Z_2 = 0,02\%$. Die Streuung beträgt somit nicht weniger als $1,85\%$.

In 140 Milchsäureanalysen¹⁾ haben wir in drei Fällen die Streuung überschritten, weshalb diese 3 Analysen als falsch taxiert wurden. 130 Analysen zeigten nur eine Streuung von 1% und nur sieben eine solche von $1\text{--}2\%$. 93% aller Analysen lagen also innerhalb der halben Streuung.

Wir können die Streuungen folgendermassen graphisch darstellen.

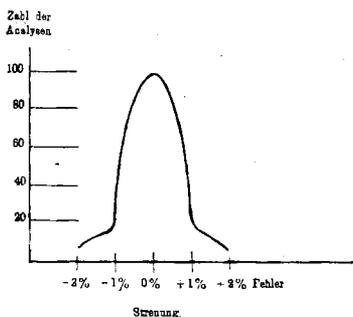


Fig. 2.

Aus Vorstehendem ergibt sich, dass die benützte Analysenvorschrift zweckmässig etwas abzuändern ist.

Der grösste Fehler entsteht bei der Titration. Diesen können wir auf $\frac{1}{10}$ verringern, indem wir statt mit n -Lauge mit $0,1$ - n -Lauge titrieren. Dadurch wird es notwendig, auch die Einwage zu verkleinern, was auf Kosten einer Vergrösserung des Fehlers ΔZ_2 geschieht.

Mit einer Einwage von $0,4 \text{ gr}$ würden wir für eine 100-proz. Säure $44,5 \text{ cm}^3$ $0,1 \text{ n}$ -Lauge gebrauchen, für eine 80-proz. $35,6 \text{ cm}^3$.

Wir schlagen deshalb vor, ca. $0,4 \text{ gr}$ Säure mit $0,1$ - n -Lauge zu titrieren. Dadurch wird unter Annahme der gleichen maximalen Fehler (Tropfenfehler $0,05 \text{ cm}^3$, Wägefehler $0,5 \text{ mgr}$) $\Delta Z_1 = 0,225\%$, $\Delta Z_2 = 0,1\%$. Die Streuung wird somit geringer, nämlich $0,65\%$ gegenüber $1,85\%$.

Der Wahrscheinlichkeit nach dürften dann 80% aller Bestimmungen innerhalb $0,3\%$ Streuung liegen.

Nun wäre es jedoch angenehmer, mit einer Wägung zwei Analysen zu machen; doch wird der Fehler durch die neue Operation des Abmessens eines aliquoten Teiles mittels einer Pipette vergrössert.

¹⁾ Helv. 9, 355 (1926).

Würde 1 gr Milchsäure in Wasser zu 50 cm³ gelöst und von dieser Lösung 20 cm³ abpipettiert, so ergibt sich auf diese 20 cm³ ein Wäagefehler von 0,2 mgr. Der Fehler für einen Masskolben von 50 cm³ wird von der Normaleichungskommission in Berlin zu 0,05 cm³, und der einer Vollpipette von 20 cm³ zu 0,025 cm³ angegeben. Dies ergibt einen Volumenfehler von 0,045 cm³, entsprechend 0,9 mgr.

Es wird somit $\Delta Z_3 = 0,2\%$.

Die Streuung wird somit 0,85%. Der Wahrscheinlichkeit nach dürften dann 87,5% aller Resultate innerhalb 0,4% Streuung liegen.

Wir glauben, die Annehmlichkeit, zwei Analysen mit einer statt zwei Wägungen ausführen zu können, sei so gross, dass eine Mehrstreuung von 0,1% in Kauf genommen werden kann.

Nach *Klapproth*¹⁾ genügt es für Betriebsanalysen, Milchsäure von mittleren Konzentrationen abzumessen, wobei 10 cm³ Milchsäure auf 100 cm³ verdünnt werden und mit einem aliquoten Teil die Titration ausgeführt wird. Die Pipette soll nachträglich ausgespült werden. *A. Besson*²⁾ unterstützt das Abmessen für die Betriebskontrolle, jedoch ohne die Pipette auszuspülen.

Unsere Versuche ergaben, dass Milchsäure mit einem Gesamt-säuregehalt von mehr als ca. 40% nicht abgemessen werden sollte, es sei denn, dass es sich nur um eine ganz rohe Betriebsanalyse handelt. Die Bestimmung von ziemlich verdünnten Milchsäuren (z. B. 20%) ergibt bei einer Probeentnahme durch Abmessen von 10 cm³ und Berücksichtigung des spezifischen Gewichtes noch eine Genauigkeit von ca. $\pm 0,1\%$.

Jedoch würden wir den Vorschlag von *Besson*¹⁾ unterstützen, die Pipette nicht auszuspülen.

Für genaue Milchsäurebestimmungen muss das Analysenmaterial unbedingt abgewogen, nicht abgemessen werden.

Titrationvorschrift.

Nach unseren Versuchen halten wir folgendes Verfahren zur Bestimmung der freien und anhydrierten Milchsäure in reiner Handelsmilchsäure für zweckmässig.

Eine abgewogene Menge Milchsäure (*p*)³⁾ wird mit Wasser auf ca. 20 cm³ verdünnt und sogleich zunächst mit 0,1-n. Natronlauge unter Verwendung von Neutralrot direkt titriert (*a*), dann mit einer zur Verseifung der anhydrierten Milchsäure genügenden Menge 0,1-n. Natronlauge (*b*) durch 10 Minuten langes Erwärmen auf dem Wasserbad verseift und hierauf mit soviel 0,1-n. Säure (*c*) versetzt, dass in der Lösung ca. 1—2 cm³ überschüssige Säure vorhanden sind. Nun wird nochmals

¹⁾ Ch. Z. 35, 1026 (1911). ²⁾ Ch. Z. 35, 1209 (1911).

³⁾ Proc Bestimmung ca. 0,4 gr konzentrierte Milchsäure.

schwach erwärmt und nach erfolgter Abkühlung mit 0,1-n. Lauge (*d*) austitriert.

$$\text{Berechnung:} \quad \text{Freie Säure} = \frac{0,9(a + c - b - d)}{p} \%$$

$$\text{Anhydrierte Säure} = \frac{1,8(b + d - c)}{p} \%$$

II. Untersuchungen über die eventuelle Anwesenheit und Bestimmung von Lactid in Handels-Milchsäure.

In der acidimetrischen Milchsäurebestimmung würde die Anwesenheit von Lactid das Resultat sehr beeinflussen, indem eine Molekel desselben zwei Molekeln Natronlauge zur Verseifung brauchen würde.

In diesem Abschnitt beschäftigen wir uns mit einer Bestimmungsmethode für Lactid. Zur Prüfung des ausgearbeiteten Bestimmungsverfahrens stellten wir nach den Angaben von *J. Wislicenus*¹⁾ und des D. R. P. 267 826 der chem. Werke vorm. Dr. *H. Byk* reinstes Lactid her.

Das Rohlactid haben wir aus Alkohol umkrystallisiert. In der Mutterlauge blieben noch bedeutende Mengen Lactid zurück, die man durch weiteres Eindampfen gewinnen konnte. Es zeigte sich, dass man bei raschem Arbeiten Lactid auch aus heissem Wasser umkrystallisieren kann. In der Mutterlauge wurde dann aber nur noch anhydrierte Milchsäure und kein Lactid mehr gefunden. Auch Amylalkohol erweist sich als vorzügliches Krystallisationsmittel.

Lactid ist leicht löslich in Chloroform, Bromoform, Benzol, Aceton, Essigäther, mässig leicht in Äther, Alkohol und schwer löslich in Petroläther, Benzin und Schwefelkohlenstoff.

Das reine Produkt schmilzt nach unserem Befund bei 123,1° unkorrr. oder 124,0° korr., während *J. Wislicenus* 120°, *O. Ringer* und *A. Skrabal*²⁾ 121,8° angeben.

Lactid ist nicht hygroskopisch.

Analyse I. 0,6070 gr über Schwefelsäure getrocknetes Lactid wurden mit 103,80 cm³ 0,1-n. Natronlauge während einer Stunde am Rückflusskühler auf dem Wasserbad verseift. Zur Rücktitration wurden 19,62 cm³ 0,1-n. Salzsäure verbraucht. Durch diese Titration wurden 0,6060 gr Lactid gefunden, was einem Gehalt von 99,9% entspricht.

Analyse II. Einwage 0,3498 gr. Gefunden durch Titration 0,3508 gr, entsprechend einem Gehalt von 100,2%.

Analyse III. Einwage 0,4374 gr. Gefunden durch Titration 0,4380 gr, entsprechend einem Gehalt von 100,1%.

Verseifung und Titration von Lactid und Lactylmilchsäure.

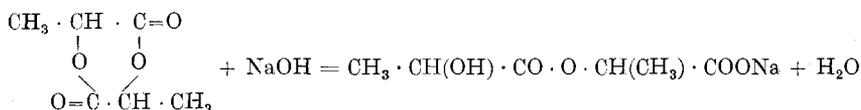
Während Lactid in der Kälte von Wasser nur langsam verseift wird, erfolgt die Verseifung in der Hitze rascher. Kocht man ca. 1 gr Lactid mit 50 cm³ Wasser einige Stunden am Rückflusskühler, so

¹⁾ A. 167, 318 (1873).

²⁾ M. 43, 507 (1922).

entsteht eine reine Milchsäure, welche frei von anhydrierter Säure ist. Wir extrahierten nun mit Äther nach *Kutscher-Stuedel*, wobei fast alle Milchsäure in die ätherische Lösung übergeht, trockneten diese mit geschmolzenem Calciumchlorid und dampften den Äther im Vakuum ab. Es hinterblieb ein gelblicher Syrup, welcher aber bereits zur Hälfte wieder aus anhydrierter Säure bestand. Es ist also nicht möglich, auf diese Weise anhydridfreie α -Oxypropionsäure zu erhalten.

Wird ca. 1 gr Lactid in 40 cm³ lauwarmem Wasser gelöst und mit n. Lauge titriert unter Verwendung von Phenolphthaleïn als Indikator, so tritt auf Zusatz der ersten Tropfen Natronlauge sofort Rotfärbung auf, die erst binnen 5—10 Sekunden verschwindet. Auf weitem Zusatz von Lauge machen sich die Wasserstoffionen der entstandenen Lactylmilchsäure katalysierend geltend, indem fast momentane Entfärbung eintritt. Auf weitem Zusatz von Lauge erfolgt die Aufspaltung des Lactidringes wieder relativ langsamer, entsprechend dem zunehmenden Gehalt an Natriumsalz der entstandenen Lactylmilchsäure.



Sobald alles Lactid entsprechend dieser Gleichung verseift ist, konstatiert man eine Rotfärbung, die erst in Zeiträumen von 5—10 Minuten wieder zurück geht.

Wir haben gefunden, dass bei der direkten Titration von Lactid in wässriger Lösung die Hälfte des Lactids bestimmt wird, entsprechend obiger Formulierung. Erhitzt man nun das entstandene lactylmilchsäure Natrium mit überschüssiger Lauge und titriert nach dem Erkalten die nicht verbrauchte Lauge zurück, so wird zur Verseifung die gleiche Laugenmenge verbraucht, wie zur direkten Titration des Lactids. Der zweite Vorgang wird durch folgende Gleichung wiedergegeben.



In nachfolgenden Versuchen wurde eine bestimmte Menge reinsten Lactids mit 40 cm³ Wasser versetzt und titriert. Dabei wurden folgende Resultate erhalten.

Nr.	Einwage gr	Ind.	Laug. konz.	cm ³ Lauge		Lactid bestimmt in gr			Lactid- gehalt in %
				Direkt.	Versfg.	Dir. Titr.	Nachf. Versfg.	Total	
1.	0,2365	Nr	0,1-n.	12,58	20,05	0,0906	0,1444	0,2350	99,40
2.	0,2470	Ph	0,1-n.	15,22	18,98	0,1095	0,1367	0,2462	99,78
3.	0,4776	Nr	0,1-n.	32,10	34,03	0,2311	0,2450	0,4761	99,69
4.	1,3852	Nr	n.	9,62	9,77	0,6926	0,7034	1,3960	100,79
5.	1,0586	Nr	n.	7,24	7,48	0,5213	0,5386	1,0599	100,12
6.	0,9206	Ph	n.	6,42	6,46	0,4622	0,4651	0,9273	100,73

Abkürzungen: Nr = Neutralrot, Ph = Phenolphthaleïn.

Die Versuche ergaben, dass die Titrations mit 0,1-n. Lauge sehr ungünstig verliefen, indem die Aufspaltung des Lactidringes bis zu 80 % des vorhandenen Lactids rasch, darüber hinaus hingegen sehr langsam erfolgte, so dass es bis 2—3 Minuten bedurfte, bis wieder der umgekehrte Farbumschlag von gelb auf rot nach Zusatz von 2 Tropfen 0,1-n. Natronlauge eintrat. Es ist daher schwierig, den Endpunkt bei der direkten Titration festzustellen.

Bedeutend besser ist die Titration mit n. Lauge. Wenn auch die Aufspaltung des Lactidringes gegen das Ende etwas langsamer erfolgt, so ist doch ein Endpunkt gut zu konstatieren. So werden in Versuch

Nr. 4.	50,0%
5.	49,3%
6.	50,2%

des Lactids durch direkte Titration bestimmt. Allzugrosse Anforderungen an die Genauigkeit dürfen natürlich nicht gestellt werden, indem für 1 gr Lactid der Tropfenfehler (0,04 cm³) bereits einen Fehler im Gehalt von 0,3% bedingt. Wird das Lactid in 20 cm³ Weingeist gelöst, so erfolgt die Aufspaltung durch wässrige n. Lauge bei der direkten Titration nicht quantitativ, und zwar um so unvollständiger, je höher der Alkoholgehalt ist.

Vorstehende Versuche ergeben somit, dass Lactid in wässriger Lösung durch Lauge nicht unangegriffen bleibt, wie dies *L. Medicus*¹⁾ angibt, sondern dass sich Lactid zu Lactyl-milchsäure aufspaltet. Andererseits ersehen wir aus den Versuchen, dass von Lactyl-milchsäure die freie Carboxylgruppe titriert wird, diese Säure aber durch geringen Laugenüberschuss in der Kälte praktisch nicht verseift wird.

Aus den Versuchen kann ferner gefolgert werden, dass von den Polylactylsäuren aller Wahrscheinlichkeit nach ebenfalls nur die freie Carboxylgruppe titriert würde.

Nachdem wir gefunden hatten, dass Lactid in wässriger Lösung bei der Titration nicht unangegriffen bleibt, machten wir Versuche in absolutem Alkohol.

Eine mit Indikator (Neutralrot, Azolithmin, Bromkresolpurpur, α -Naphtholphthalein, Thymolblau oder Phenolphthalein) versetzte Lösung von Lactid in absolutem Alkohol ergab auf Zusatz eines Tropfens 0,5-n. Kalilauge Farbumschlag nach der alkalischen Seite. Bei Verwendung von Phenolphthalein verschwindet diese Färbung nach 15 Minuten, bei Thymolblau nach 30 Minuten, infolge Kohlensäureeinwirkung.

Lactid wird in absolutem Alkohol durch wässrige Lauge nicht angegriffen. Versucht man aber Lactid neben Milchsäure zu titrieren, so zeigt sich, dass die Lösung durch die wässrige Lauge bereits schon so verdünnt wird, dass auch das Lactid teilweise aufgespalten wird.

¹⁾ loc. cit.

Dies ist nicht der Fall, wenn alkoholische Lauge zur Neutralisation verwendet wird.

Der zur Bereitung der alkoholischen Kalilauge verwendete absolute Alkohol wurde nach *Winkler*¹⁾ mit Silberoxyd und etwas Kaliumhydroxyd stehen gelassen und, nach dem Trocknen mit entwässertem Natriumsulfat, abdestilliert unter Verwendung eines *Hempel*-aufsatzes. Die mit diesem absoluten Alkohol bereitete Kalilauge wurde beim Aufbewahren sowohl in weisser als auch in dunkler Flasche gelb.

Versuche mit reiner Oxalsäure ergaben, dass in absolut alkoholischer Lösung mit Thymolblau gut titriert werden kann und dass 98,2% der Säure in der ersten Stufe titriert werden.

Wir haben nun auch Milchsäure und Lactid, sowie Mischungen beider mit alkoholischer Lauge titriert.

Als Stammlösungen diente eine absolut alkoholische Lösung von 0,8915 gr einer 80-proz. Milchsäure in 10 cm³, und eine zweite von 0,1682 gr Lactid in 10 cm³.

Vorerst wurde jedoch die Milchsäure noch mit wässriger n. Lauge titriert.

Wir fanden:

Indikator	cm ³ n. Natronlauge		Gehalt in %		Total Sr.
	Direkt	Verseifg.	Freie Sr.	Anhydr: Sr.	
Neutralrot . . .	14,32	1,90	62,8	19,1	81,9
Bromthymolblau.	14,21	1,84	63,3	18,6	81,9
Thymolblau . . .	14,23	1,88	62,9	19,0	81,9
Phenolphthaleïn .	14,26	1,91	62,4	19,3	81,7

Der Umschlag von Neutralrot ist in alkoholischer Lösung nicht sehr schön, besonders nicht von gelb nach rot. Auch der Umschlag von Bromkresolpurpur ist unbefriedigend.

Phenolphthaleïn und Thymolblau geben einen guten Umschlag.

In nachfolgender Tabelle geben wir die Resultate der Titration mit alkoholischer 0,5-n. Kalilauge.

Aus diesen Zahlen ergibt sich, dass bei der Titration mit 0,5-n. alkoholischer Kalilauge die Fehler bei der Bestimmung des Lactids nicht unerheblich sind.

Um die Verseifung in alkoholischer Lösung vorzunehmen, empfiehlt es sich, immer ein ungefähr gleiches Volumen Wasser zuzusetzen, da sonst die Verseifung viel zu langsam und nicht immer vollständig verläuft, und den Alkohol teilweise abzdampfen.

¹⁾ B. 38, 3612 (1905).

seifung hingegen die zweite Hälfte der Lactyl-milchsäure und die gesamte Menge Lactid.

Die direkte Titration ergibt also $X + Y/2$, die indirekte $Y/2 + Z$.

Somit gelingt es uns bei der Bestimmung in alkoholischer Lösung weder die Menge freier Milchsäure, noch die Menge an Lactyl-milchsäure oder Lactid einzeln festzustellen, sondern nur einerseits die Menge freier Milchsäure + die Hälfte von Lactyl-milchsäure, und andererseits die Hälfte von Lactyl-milchsäure + Lactid.

Die Ergebnisse der Titrationsen in wässriger und alkoholischer Lösung zusammen gestatten uns jedoch, den Gehalt der einzelnen Komponenten der Handelsmilchsäure zu bestimmen.

Unsere drei Gleichungen lauten also:

$$\left. \begin{array}{l} \text{I. } Y/2 + Z/2 = \frac{9,005 b}{p} \\ \text{II. } X + Y/2 = \frac{9,005 a'}{p} \\ \text{III. } Y/2 + Z = \frac{9,005 b'}{p} \end{array} \right\} \begin{array}{l} \text{als Milchsäure} \\ \text{berechnet.} \end{array}$$

Gleichung (II + III) - (I + II) ergibt:

$$Z = \frac{18,010}{p} (b' - b)$$

In III eingesetzt ergibt:

$$Y = \frac{18,010}{p} (2b - b')$$

In II eingesetzt ergibt:

$$X = \frac{9,005}{p} (a' + b' - 2b)$$

Aus den beiden X-Werten ergibt sich sofort die Verifizierung:

$$a + b = a' + b'$$

d. h. in beiden Titrationsen muss die Summe von freier Milchsäure, Lactyl-milchsäure und Lactid, alles als α -Oxypropionsäure = 90,05 berechnet, gleich sein.

Setzen wir nun an Stelle des Molekulargewichtes der Milchsäure diejenigen von Lactyl-milchsäure und Lactid, so erhalten wir:

$$X = \frac{9,005}{p} (a - b) = \frac{9,005}{p} (a' + b' - 2b)$$

$$Y = \frac{16,208}{p} (2b - b')$$

$$Z = \frac{14,406}{p} (b' - b)$$

$$IV = 100 - (X + Y + Z)$$

Bei den Titrationen ist zu beachten, dass in beiden Fällen die gleiche Einwage genommen wird, d. h. in der einen Titration müssen die gefundenen Werte a und b im Verhältnis der Einwagen berechnet werden, da sonst die Formeln unnützerweise kompliziert und unhandlich würden. Die Rechnung wird sehr vereinfacht, wenn a , b , a' , und b' auf 1 Gramm Substanz umgerechnet werden.

Wir haben nun 100-proz. und 90-proz. Handelsmilchsäure untersucht.

Eine bestimmte Menge der Säure wurde in 30 cm³ absolutem Alkohol gelöst und mit alkoholischer 0,5-n. Kalilauge unter Verwendung von einigen Tropfen Thymolblau bis zur Grünfärbung titriert. Nun wurden 25 cm³ Wasser zugegeben, wobei es sich zeigte, dass die Grünfärbung bestehen blieb. Nach Zugabe eines Überschusses wässriger n. Natronlauge wurde das Gemisch 20 Minuten auf ein siedendes Wasserbad gestellt (Glaskapillaren), abgekühlt und mit 0,5-n. Schwefelsäure zurücktitriert.

In wässriger Lösung wurde nach der üblichen Methode mit n. Natronlauge unter Verwendung von Phenolphthalein und mit 0,5-n. Schwefelsäure titriert.

Wir fanden folgende Werte, die bereits auf 1 gr Substanz umgerechnet sind:

Ca. 100-proz. Säure.

	1. Bestimmung	2. Bestimmung	Mittelwert
a	7,92	7,90	7,91
b	3,50	3,52	3,51
$a + b$	11,42	11,42	11,42
a'	7,80	7,99	7,90
b'	3,63	3,41	3,52
$a' + b'$	11,43	11,40	11,42

Aus diesen Mittelwerten berechnen sich die Gehalte wie folgt:

Freie Milchsäure.	$X = 39,60\%$
Lactyl-milchsäure	$Y = 56,76\%$
Lactid	$Z = 0,14\%$
Wasser	$W = 3,50\%$

Ca. 90-proz. Säure.

	1. Bestimmung	2. Bestimmung	Mittelwert
a	8,42	8,38	8,40
b	1,87	1,91	1,89
$a + b$	10,29	10,29	10,29
a'	8,40	8,39	8,39
b'	1,90	1,90	1,90
$a' + b'$	10,30	10,29	10,29

Aus diesen gefundenen Mittelwerten berechnen sich die Gehalte zu:

Freie Milchsäure .	X = 58,98%
Lactyl-milchsäure	Y = 30,48%
Lactid	Z = 0,14%
Wasser	W = 10,40%

Die gefundenen, sehr kleinen Lactidmengen (0,14%) liegen, wie auch die Abweichungen der einzelnen Bestimmungen, weit innerhalb der unvermeidlichen Fehlergrenzen der Methode. Wir glauben annehmen zu können, dass in Wirklichkeit weder in der 100-proz. noch in der 90-proz. Handelsmilchsäure Lactid vorhanden ist. Um so unwahrscheinlicher ist sein Vorkommen in verdünnten Milchsäuren. Für die Anwesenheit von Polylactyl-milchsäure lieferten unsere Versuche keinerlei Anhaltspunkte.

Somit würde also reine Handelsmilchsäure nur aus freier α -Oxypropionsäure, Lactyl-milchsäure und Wasser bestehen, wie es von verschiedenen Autoren schon längst vermutet und neuerdings auch von *Dietzel* und *Krug*¹⁾ auf optischem Wege bestätigt wurde.

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

Über 5- und 4-Nitro-isatin

von **H. Rupe** und **Leo Kersten**.

(21. IV. 26.)

Schon im Jahre 1879 hat *Baeyer*²⁾ durch Eintragen von gepulvertem Salpeter in eisgekühlte Schwefelsäurelösung von Isatin ein Nitroisatin vom Smp. 226—230° dargestellt. Ganz allgemein nahm man bisher mit *Baeyer* an, dass hier das 5-Nitroisatin oder p-Nitroisatin vorliegt. Merkwürdigerweise findet man nirgends einen Beweis für die Konstitution dieses Körpers. *Borsche*³⁾, *Weussmann* und *Fritsche* veröffentlichten vor 2 Jahren eine interessante Arbeit über 5-Nitroisatin, ohne indessen einen Beweis für dessen Konstitution zu erbringen.

Vor kurzem hat *Stöcklin*⁴⁾ durch eine verhältnismässig geringfügige Änderung der Versuchsbedingung, Nitrieren in schwefelsaurer Lösung mit konz. Salpetersäure, ein zweites Nitroisatin erhalten, vom Smp. 244°. Da wir mit diesen beiden Körpern ziemlich viele Versuche ausführten, u. a. die Kondensation mit Phenylhydroxyl-

¹⁾ B. 58, 1309 (1925). ²⁾ B. 12, 1312 (1879).

³⁾ *Borsche, Weussmann und Fritsche*, B. 57, 1149 (1924). Die Arbeit des Herrn *L. Kersten* war 1923 abgeschlossen.

⁴⁾ Helv. 7, 566 (1924).

amin, so war es notwendig, die Konstitution der beiden Nitrokörper festzustellen.

Der Abbau des Baeyer'schen Nitro-isatins¹⁾.

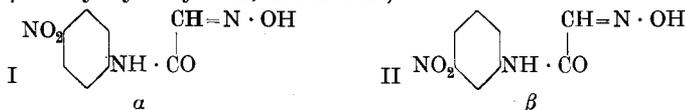
Wir verwandten die Methode, die einst *Kolbe*²⁾ zum Abbau des Isatins selbst benutzt hat, der ihn zur Isatosäure führte.

Man verfährt am besten so, dass man 1 Teil des 5-Nitro-isatins (Formel III) in ca. 10 Teilen Eisessig suspendiert und die Temperatur während der Reaktion auf 50—70° hält. Man trägt nun portionenweise die berechnete Menge Chromtrioxyd ein. Das Nitro-isatin geht dabei teilweise mit rotbrauner Farbe in Lösung. Das Reaktionsgemisch färbt sich bald schmutzig graubraun und nimmt schliesslich eine dunkelgrüne Farbe an, die das Ende der ziemlich heftigen Reaktion anzeigt. Es scheidet sich dabei ein hellgelber, sandiger Körper aus, dessen Ausbeute vermehrt werden kann, indem man die abfiltrierte Lösung mit viel Wasser verdünnt und stehen lässt. Die Nitro-isatosäure wird mit viel Wasser gewaschen. Sie krystallisiert aus Alkohol in hellgelben Schüppchen, aus Eisessig in rosettenartig gruppierten, flachen Nadeln vom Smp. 244°.

0,1663 gr Subst. gaben 20,2 cm³ N₂ (20°, 738 mm)
 C₈H₄O₅N₂ Ber. N 13,46%
 Gef. „ 13,41%

Diese Nitro-isatosäure (IV) geht beim Erhitzen mit Mineralsäuren unter Abspaltung von Kohlendioxyd in Nitro-anthranilsäure (V) über. Allerdings erfolgte diese Reaktion bei der Nitro-isatosäure viel langsamer als bei der Isatosäure (Isatosäure-anhydrid) von *Kolbe*. Erst nach 20-stündigem Kochen mit konz. Salzsäure gelang es, einen

¹⁾ Es ist uns bisher ebensowenig wie *Borsche* möglich gewesen, die Nitro-isatine nach der schönen Synthese von *Sandmeyer* (Helv. 2, 234, (1919)) darzustellen. Zwar gelingt es unschwierig, sowohl aus p-, als auch aus m-Nitroanilin die Isonitroso-acetanilidverbindungen (I und II) zu erhalten. (Siehe Diss. *E. Stöcklin*: Über Kondensation des Isatins mit β-Phenyl-hydroxylamin, Basel 1923).



Das p-Derivat, aus Alkohol umkrystallisiert, schmilzt bei 184°.

0,1182 gr Subst. gaben 21,0 cm³ N₂ (14°, 738 mm)
 C₈H₄O₄N₃ Ber. N 20,09%
 Gef. „ 20,19%

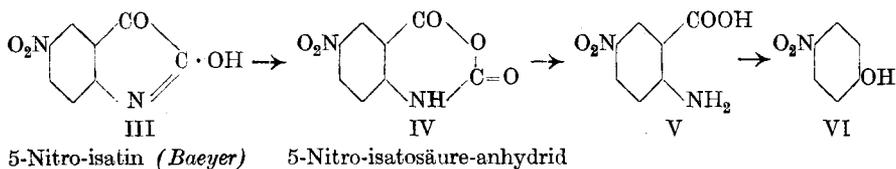
Die m-Verbindung hat den Smp. 172°.

0,1902 gr Subst. gaben 35,3 cm³ N₂ (25°, 739 mm)
 C₈H₄O₄N₃ Ber. N 20,09%
 Gef. „ 20,01%

Die weitere Umwandlung dieser Körper zu den Nitro-isatinen ist uns bisher nicht gelungen.

²⁾ J. pr. [2] 30, 84—86 (1884).

einheitlichen Körper zu gewinnen, der nach dem Absaugen, Auswaschen mit Wasser und Trocknen, aus Eisessig in gelblichbraunen, aus Alkohol in gelben Nadelchen vom Smp. 263° krystallisiert. Dies ist die schon mehrfach auf anderem Wege dargestellte 1,2,5-Nitroanthranilsäure (p-Nitro-anthranilsäure)¹⁾. Damit wäre die Konstitution des *Baeyer'schen* Nitro-isatins als p- oder 5-Verbindung bewiesen.



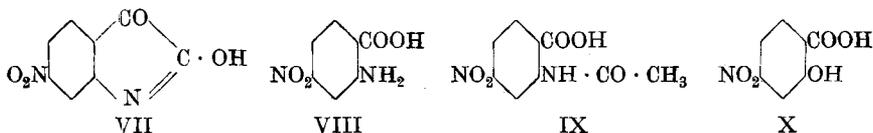
Wir gingen jedoch noch weiter, indem wir versuchten, durch Diazotierung und Verkochen mit Wasser zu einer Nitro-salicylsäure zu gelangen.

Zu einer Lösung von p-Nitro-anthranilsäure in Eisessig, der einige Tropfen konz. Schwefelsäure zugesetzt waren, wurde auf dem Wasserbade, bei einer Temperatur von ca. 95°, tropfenweise die berechnete Menge Natriumnitrit in wässriger Lösung zugegeben.

Die Farbe der vorher orangegelben Lösung schlägt in rotorange um und beim Erkalten scheidet sich ein Körper aus, der sich aber als anorganischer Natur erwies. Das Filtrat wurde ausgeäthert. Nach dem Verdunsten des Äthers erhielt man eine Substanz, die in schönen, langen, weissen Nadeln krystallisierte und sich nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Wasser, durch Smp. 114° (der Smp. eines Gemisches mit reinem p-Nitrophenol erlitt keine Depression) und Reaktionen als p-Nitrophenol (VI) erwies.

Es ist bei dieser Reaktion, wie man sieht, aus der intermediär entstandenen Nitro-salicylsäure Kohlendioxyd abgespalten worden. Auch diese Reaktion beweist die Konstitution des *Baeyer'schen* Nitro-isatins.

1,4-(m) Nitro-isatin (VII).



1 Teil Isatin wurde in 10—15 Teilen konz. Schwefelsäure gelöst und die eisgekühlte Lösung tropfenweise mit der berechneten Menge konz. Salpetersäure von der Dichte 1,5 versetzt. Es empfiehlt sich, die Temperatur während dieses Vorganges zwischen 0° und 8° zu halten und, wenn alle Säure zugegeben ist, sofort und tropfenweise unter

¹⁾ *Hübner*, A. 195, 21 (1879); *Gries*, B. 11, 1730 (1878).

Rühren auf Eis zu giessen, um die Bildung von harzigen Zwischenprodukten zu umgehen.

Beim Zusammenbringen mit Eis scheidet sich sofort ein gelber sandiger Körper ab, der rasch abgesaugt und mit Wasser gewaschen wird. Nach dem Umkrystallisieren aus Eisessig oder Alkohol erhält man die reine Verbindung vom Smp. 244°. Ausbeute 99% der Theorie¹⁾.

4-Nitro-isatosäure. Die Überführung des neuen, zweiten Nitro-isatins in die 4-Nitro-isatosäure verlief genau so, wie oben beschrieben. In einer Ausbeute von 86% der Theorie wurde der Körper, aus Alkohol umkrystallisiert, in schönen, weissen Krystallen vom Smp. 245° erhalten. Der Smp. ist also fast derselbe, wie der der Isatosäure aus *Baeyer's* Nitro-isatin. Der Smp. des Gemisches der beiden Körper erleidet aber eine Depression von 19°.

0,2026 gr. Subst. gaben 25,0 cm³ N₂ (25°, 745 mm)

C ₈ H ₄ O ₅ N ₂	Ber. N 13,46%
	Gef. „ 13,34%

4-Nitro-anthranilsäure (VIII, s. o.). Die Abspaltung des Kohlendioxyds aus dieser Isatosäure durch Kochen mit Salzsäure verlief hier noch langsamer als bei der p-Säure. Als 5 gr 36 Stunden lang mit Salzsäure gekocht worden waren, war die Zersetzung noch nicht vollständig. Deswegen wurde die Säure, in Eisessig gelöst, bis zur beginnenden schwachen Trübung mit konz. Salzsäure versetzt und $\frac{1}{4}$ Stunde lang gekocht. Dann wurde mit Wasser verdünnt, ausgeäthert und mit konz. Sodalösung längere Zeit durchgeschüttelt. Aus der alkalischen Lösung konnte dann die Nitro-anthranilsäure gewonnen werden. Es zeigte sich, dass auch der Äther stets etwas von der Säure enthielt, welche nach dem Abdestillieren zurückblieb. Die so gewonnene 4-Nitro-anthranilsäure zeigte den Smp. 264°. Beim Mischen mit p-Nitro-anthranilsäure aber wurde eine Depression des Smp. von 22° beobachtet.

4-Nitro-acetyl-anthranilsäure (IX, s. o.).

Durch kurzes Aufkochen der Nitro-anthranilsäure mit Essigsäureanhydrid entsteht die Acetylverbindung. Sie scheidet sich zunächst unter Eiskühlung als gelbes Pulver ab. Durch Umkrystallisieren aus heissem Eisessig, unter Zusatz von etwas Wasser, kann sie in schönen, blassgelben Nadeln erhalten werden, vom Smp. 188°. Sie erwies sich als vollkommen identisch mit der von *Seidel*²⁾ zuerst dargestellten Nitro-acetyl-anthranilsäure. In viel eleganterer Weise kann derselbe Körper direkt aus 4-Nitro-isatin erhalten werden. Fügt man nämlich bei der

¹⁾ Analyse Helv. **7**, 566 (1924). Der Körper wurde dort irrthümlicherweise als 6-Nitro-isatin bezeichnet. Neuerdings stellten *Calvery, Noller* und *Adams* auf dieselbe Weise ein Nitro-isatin vom Smp. 254-255° dar, das sie als 5-Nitro-isatin bezeichnen. C. **1926**, I, 1656.

²⁾ *Seidel*, M. **23**, 415 (1903).

Oxydation dieser Verbindung mit Chromtrioxyd zur Eisessiglösung etwas Essigsäure-anhydrid, so erhält man in quantitativer Ausbeute das Acetylderivat. Das 5-Nitro-isatin zeigt merkwürdigerweise dieses Verhalten nicht.

3,402 mgr Subst. gaben 6,028 mgr CO₂ und 1,05 mgr H₂O

C₉H₅O₅N₂ Ber. C 48,21 H 3,57%

Gef. „ 48,34 „ 3,45%

*Überführung der 4-Nitro-anthranilsäure in 4-Nitro-salicylsäure
(β-m-Nitro-salicylsäure, X, s. o.).*

Zu einer eisgekühlten Suspension von m-Nitro-anthranilsäure in 75-proz. Schwefelsäure wurde auf einmal die nötige Menge konz. Natriumnitritlösung gegeben. Nach einigem Stehen tritt vollständige Lösung der Nitro-anthranilsäure ein, dann wird noch kurze Zeit gekocht. Schon während dieses Vorganges scheidet sich ein rotbrauner, krystalliner Körper ab, der nach zweimaligem Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol den Smp. 235° zeigt. Dies ist derselbe Smp., den *Seidel*¹⁾ für seine β-m-Nitro-salicylsäure angibt. Um ganz sicher zu gehen, wurde diese Säure nach den Angaben von *Seidel* aus Nitro-phtalimid dargestellt. Die zunächst gewonnene 4-Nitro-anthranilsäure lieferte beim Diazotieren und Verkochen, in Gegenwart von Kupfersulfat, eine Säure vom Smp. 235°, welche durchaus identisch war mit der von uns erhaltenen Verbindung. Damit dürfte die Konstitution des zweiten Nitro-isatins festgestellt sein²⁾.

Basel, Anstalt für Organische Chemie.

Über einige Methylenderivate des Menthons

von H. Rupe und A. W. Gubler.

(21. IV. 26.)

Katalytische Reduktion von Pulegon zu Menthon.

Das von uns benützte Pulegon zeigte folgende Konstanten:

$d_{20} = 0,9323$ $[\alpha]_D = + 21,15^\circ$ Sdp._{II} = 98°

Nach der Reinigung über die Bisulfitverbindung waren die Konstanten die Folgenden:

$d_{20} = 0,9324$ $[\alpha]_D = + 21,13^\circ$ Sdp._{II} = 98°

60 gr Pulegon, 400 cm³ Alkohol, 250 cm³ Wasser und 100 gr Nickelkatalysator wurden mit Wasserstoff geschüttelt. Nach 2—3 Stunden

¹⁾ *Seidel*, C. **1902**, I 313; II 359; B. **34**, 4351 (1901).

²⁾ Über eine weitere, ausführliche Bearbeitung des 4-Nitro-isatins, welche von Herrn C. Apotheker ausgeführt wurde, wird demnächst berichtet werden.

war die theoretische Menge Wasserstoff aufgenommen. Das so gewonnene Menthon siedete unter 11 mm Druck bei 98°. Ausbeute theoretisch. Da die Möglichkeit nicht von der Hand zu weisen war, dass auch die Ketogruppe teilweise reduziert, d. h. etwas Menthol entstanden war, so wurde das Semicarbazon dargestellt. Für das d-Menthon-semicarbazone wird von Wallach¹⁾ der Smp. 180° angegeben. Wir erhielten ein Semicarbazon, das nach dreimaligem Umkrystallisieren den Smp. 181° zeigte. Aus der Mutterlauge konnte durch Fällen mit Wasser ein Semicarbazon vom Smp. 176° erhalten werden. Durch die Bisulfitverbindung gereinigtes Pulegon lieferte ein Semicarbazon vom Smp. 169°. Verschiedene Mischungen von Pulegon- und Menthon-semicarbazone gaben Schmelzpunkte, von denen der höchste bei 168°, der tiefste bei 151° lag. Wir dürfen deshalb annehmen, dass unser Menthon frei von Pulegon war und vermutlich nur sehr kleine Mengen von Menthol enthielt. Das aus dem Semicarbazon durch Spaltung mit Oxalsäure oder Phthalsäure-anhydrid und Destillation mit Wasserdampf erhaltene Menthon zeigte jedesmal denselben Sdp.₁₁ 89°, dagegen sehr verschiedene Drehungen, von + 6,0° bis + 13,8°. Es ist bekannt, dass Menthon durch alle möglichen chemischen Eingriffe äusserst leicht invertiert oder racemisiert wird. Wir haben deshalb von vornherein auf eine polarimetrische Untersuchung unserer neuen Verbindungen verzichtet.

Oxymethylen-menthon.

Oxymethylen-menthon ist früher schon nach der Methode von Bishop, Claisen und Sinclair²⁾ dargestellt worden, mit Menthon, Natrium und Amyl-formiat, in einer Ausbeute von 45—50%. Wir benützten anstelle des Natriums Natriumamid.

Man gibt 80 gr unter 725 cm³ reinem Benzol äusserst fein pulverisiertes Natriumamid in den Kolben und giesst nun langsam 204 gr Menthon durch den Trichter zu. Beim Zugiessen des Menthons gerät das Benzol ins Sieden, färbt sich rasch gelb bis rot, und Ströme von Ammoniak entweichen. Damit die Reaktion nicht zu heftig wird, muss schon von Anfang an tüchtig turbiniert werden.

Wenn die Hauptreaktion vorbei ist, erhitzt man noch während 8 Stunden auf dem Wasserbad unter kräftigem Rühren. Das Reaktionsprodukt bleibt flüssig. Man giesst die Natriummenthon-Benzol-Lösung in eine trockene 3 Lit.-Flasche, vorsichtig vom überschüssigen Natriumamid ab, der Rückstand wird noch 3—4 mal mit Benzol digeriert und die Flasche gut verschlossen über Nacht stehen gelassen.

Am andern Morgen gibt man unter Kühlung mit Eiswasser 156 gr Isoamylformiat in Portionen von ungefähr 10 cm³ innerhalb 2—3 Stunden unter starkem Rühren zu. (Die Kühlung darf aber nicht so stark sein, dass das Benzol gefriert.) Nachdem aller Ester zugegeben ist, wird noch 2 Stunden nachgerührt und das Reaktionsprodukt wieder über Nacht stehen gelassen. Der Kolbeninhalt wird vollständig fest und wird mit ca. 900 cm³ Eiswasser durch Rühren in Lösung gebracht und vom Amylalkohol-Benzolgemisch getrennt. Dieses wird noch 2 mal mit je 300 cm³ Wasser durchgeschüttelt.

Die wässrige Lösung des Natrium-oxymethylen-menthons wird noch zur vollständigen Entfernung des Amylalkohols, Benzols und Menthons 3—4 mal ausgeäthert.

¹⁾ A. 250, 332 (1889).

²⁾ A. 281, 395 (1894).

Zur Abscheidung des Oxymethylen-menthons wird die mit Eis gekühlte Lösung des Natriumsalzes angesäuert; es scheidet sich als rotbraunes Öl aus und wird ausgeäthert, die ätherische Lösung mit geglühtem Magnesiumsulfat getrocknet, der Äther abgedampft und das freie Oxymethylen-menthon unter vermindertem Druck destilliert.

Sdp. bei 11 mm = 119–120°

Nach *Bishop, Claisen* und *Sinclair* liegt der Sdp. unter 12 mm bei 121°. Die Ausbeute schwankt zwischen 55–65% der Theorie.

Semicarbazon. 3,6 gr Oxymethylen-menthon werden in Alkohol gelöst, dazu gibt man eine wässrige Lösung von 2,2 gr Semicarbazid-chlorhydrat und fügt Alkohol bis zur klaren Auflösung der Flüssigkeit zu. Zum Schluss versetzt man 1,96 gr Kaliumacetat, erwärmt ganz kurze Zeit auf dem Wasserbad und lässt über Nacht stehen. Am nächsten Morgen wird die weisse Masse abgenutscht, das Semicarbazon mit Wasser ausgewaschen und aus verdünntem, siedendem Alkohol umkrystallisiert; weisse Nadeln, Smp. 167–168°.

0,1909 gr Subst. gaben 29 cm³ N₂ (14°, 738 mm)

C₁₂H₂₁N₃O₂ Ber. N 17,57%
Gef. „ 17,64%

Oxydation des Oxymethylen-menthons mit Ozon.

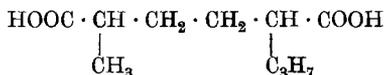
10 gr Oxymethylen-menthon werden in 100 gr getrocknetem Tetrachlorkohlenstoff gelöst und unter Eiskühlung 10 Stunden lang der Ozonisation unterworfen. Das intensiv gelb gefärbte Reaktionsprodukt wird in Wasser gegossen und 2 Stunden lang auf dem Wasserbad unter Rückfluss erwärmt. Der Tetrachlorkohlenstoff wird vorsichtig abdestilliert, während im Kolben ein schweres gelbes Öl, das in Wasser untersinkt und nach einiger Zeit krystallinisch erstarrt, zurückbleibt.

Die körnige Masse wurde verschiedene Male aus siedendem Benzin umkrystallisiert, sie hatte einen Smp. von 104°.

0,2070 gr Subst. gaben 0,4522 gr CO₂ und 0,1660 gr H₂O

C₁₀H₁₈O₄ Ber. C 59,41 H 8,91%
Gef. „ 59,60 „ 8,97%

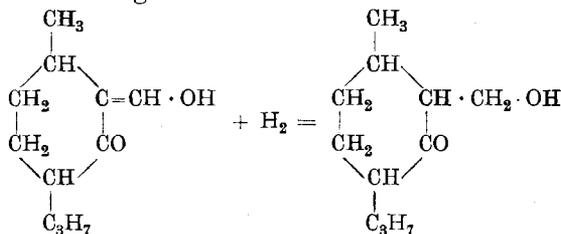
Ohne Zweifel war bei der Oxydation α -Isopropyl- α -methyl-adipinsäure



entstanden, welche schon *Semmler* und *Mc. Kenzie*¹⁾ aus dem Glykol C₁₀H₂₀O₂ erhalten hatten und für welche von ihnen der Smp. 104° angegeben wird.

Menthyl-carbinol.

Nach der Gleichung:



¹⁾ B. 39, I 1161, 1906.

lässt sich die Oxymethylenverbindung zum Menthyl-carbinol, einem primären Alkohol, reduzieren. 50 gr Oxymethylen-menthon, gelöst in einer Mischung von 400 cm³ Alkohol, 100 cm³ Essigester und 200 cm³ Wasser, werden mit 90 gr Nickelkatalysator vermischt und mit Wasserstoff geschüttelt. Theoretisch sind 6,5 Liter Wasserstoff nötig. Die Hydrierung war nach der Aufnahme von 5,8 bis 5,9 Liter Wasserstoff in 4 Stunden beendet¹⁾. Alkohol und Essigester werden mit Wasserdampf übergetrieben (destilliert man das Übergegangene unter Verwendung einer grossen Kolonne, so kann noch ein Teil des Carbinols gewonnen werden), dann wird vom Katalysator abgesogen und dieser einige Male mit Äther ausgewaschen.

Die wässrigen Teile werden miteinander vereinigt und mit viel Äther extrahiert. Die ätherische Lösung wird zur Entfernung von aufgelöstem Nickel mit verdünnter Schwefelsäure 5—6 mal tüchtig durchgeschüttelt und gewaschen, da Spuren von Nickel beim Destillieren des Carbinols unter vermindertem Druck eine Wasserabspaltung herbeiführen. Zur Entfernung von kleinen unveränderten Mengen Oxymethylen-menthon wird 2—3 mal mit verdünnter Natronlauge geschüttelt und hierauf die ätherische Lösung über Magnesiumsulfat getrocknet. Der Äther wird abdestilliert und das Rohcarbinol (von 50 gr Oxymethylen-menthon wurden 47 gr Rohprodukt erhalten), unter vermindertem Druck destilliert, wobei folgende Fraktionen erhalten wurden: 89—100° = 6,5 gr, 100—110° = 1,5 gr, 110—130° = 39 gr. Die letzte Fraktion bestand fast ganz aus Carbinol. Es siedet unter 11 mm Druck bei 129—130°. $d^{20} = 0,9875$.

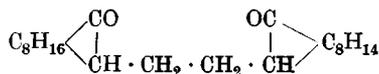
0,2566 gr Subst. gaben 0,6748 gr CO₂ und 0,2514 gr H₂O

C ₁₁ H ₂₀ O ₂	Ber. C 71,74	H 10,87%
	Gef. „ 71,75	„ 10,96%

Der Körper bildet eine farblose, ganz schwach nach Menthon riechende Flüssigkeit von glycerinartiger Konsistenz. Der Geschmack ist bitter-brennend. 1 Teil löst sich in ungefähr 80 Teilen Wasser von Zimmertemperatur. Er ist in allen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln löslich.

Statt das Menthyl-carbinol durch Fraktionieren zu reinigen, versuchten wir, dies durch eine Calciumchloridverbindung zu erreichen. Aber, wie später gezeigt werden soll, wird dabei eine Molekel Wasser abgespaltet und Methyl-menthon gebildet.

Dimenthyl-äthan.



Bei der Destillation des unreinen Menthyl-carbinols beobachteten wir mehrere Male, dass, wahrscheinlich wegen kleiner Spuren von

¹⁾ Vgl. Helv. 2, 205 (1919).

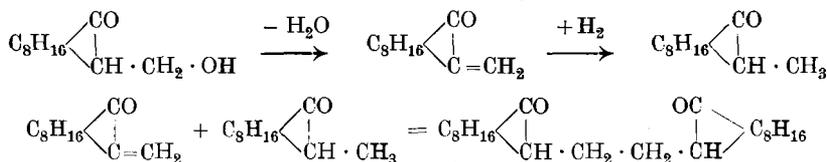
Nickel, welche nicht vollständig mit Schwefelsäure herausgewaschen worden waren, eine Wasserabspaltung stattfand. Bei einer Temperatur des Heizbades von 130° erfolgte beim Destillieren unter vermindertem Druck ein explosionsartiges Aufkochen. Die weitere Destillation ergab ein Gemisch von Methylen-menthon und etwas Methyl-menthon, ca. 30%. Dann destillierte unter 11 mm Druck bei 197° ein schwach gelbes, dickes Öl über, Dimethyl-äthan.

0,1752 gr Subst. gaben 0,5079 gr CO₂ und 0,1780 gr H₂O

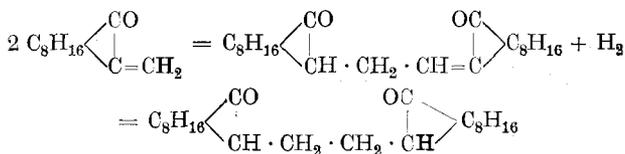
0,6078 gr Subst. in 13,2090 gr Benzol gaben eine Gefrierpunktniedrigung von 0,731°.

C ₂₂ H ₃₈ O ₂	Ber. C 78,98	H 11,45%	Mol.-Gew. 332,0
	Gef. „ 79,01	„ 11,37%	„ 321,04

Wir können die Reaktion entweder so erklären, dass zunächst Wasser abgespalten wird unter Bildung von Methylen-menthon. Ein Teil dieses Körpers wird reduziert zum Methyl-menthon, welches sich an eine Molekel Methylenverbindung anlagert:



Oder aber zwei Molekeln Methylen-menthon lagern sich aneinander an und darauf erfolgt Hydrierung zum gesättigten Körper:



Nachdem dieser Körper überdestilliert war, konnte noch eine höher siedende, mit der ersten isomere Substanz, Sdp. 224°, überdestilliert werden, ein dickes, intensiv gelbes Öl.

0,1714 gr Subst. gaben 0,4960 gr CO₂ und 0,1759 gr H₂O

0,4138 gr Subst. in 13,1962 gr Benzol gaben eine Gefrierpunktniedrigung von 0,5120°.

C ₂₂ H ₃₈ O ₂	Ber. C 78,98	H 11,45%	Mol.-Gew. 332,0
	Gef. „ 78,92	„ 11,48%	„ 305,2

Schliesslich stellten wir fest, dass diese Dimethyl-äthane auch nach einer früher beschriebenen Methode¹⁾ hergestellt werden konnten.

7,5 gr Carbinol werden in wässrigem Benzol gelöst und mit ca. 2,8 gr in kleine Stücke geschnittenem Natrium auf dem Wasserbad erwärmt. Es beginnt eine lebhaftere Reaktion, das K ölchen erwärmt sich stark. Das Metall fängt an, sich aufzulösen, die Flüssigkeit nimmt eine gelb-rote Farbe an und trübt sich schliesslich.

Nach etwa 10 Minuten kocht man noch 2–3 Stunden im Ölbad bei einer Temperatur von 110–130°. Das Reaktionsprodukt wird darauf in Wasser gegossen, ausgeäthert usw., beim Destillieren unter vermindertem Drucke bei 11 mm erhält man die beiden Isomeren vom Sdp. 194° und 224°, die Hauptmenge bildet der niedriger siedende Körper.

¹⁾ Rupe und Akermann, Helv. 2, 221 (1919).

Ester des Menthyl-carbinols.

Acetyl-ester. 9,2 gr Menthyl-carbinol und 5,3 gr Essigsäure-anhydrid werden 1 Stunde lang auf dem Wasserbad unter Rückfluss erwärmt. Man giesst das Reaktionsprodukt in Wasser, neutralisiert mit Soda und äthert aus. Die ätherische Lösung schüttelt man mit ganz verdünnter Natronlauge. Nach dem Trocknen über Magnesiumsulfat und dem Verjagen des Äthers destilliert man den Rückstand unter vermindertem Druck. Der Ester siedet bei 11 mm bei 147—148°.

Die Ausbeuten sind nicht besonders gute, da Essigsäure-anhydrid zum Teil aus dem noch nicht veresterten Ketoalkohol Wasser abgespalten hatte, so dass viel Methylenmenthon entstand. Der Ester ist eine dickliche, farblose Flüssigkeit, die ganz schwach nach Menthon riecht.

0,1244 gr Subst. gaben 0,3152 gr CO₂ und 0,1102 gr H₂O

C₁₃H₂₂O₃ Ber. C 69,03 H 9,73%
Gef. „ 69,11 „ 9,91%

Es gelang nicht, durch Verseifung des Esters das Carbinol zurückzugewinnen, sondern es entstand in der Hauptsache Methylenmenthon.

Formyl-ester. Das Carbinol wurde mit technischer Ameisensäure (von 86%) während einer Stunde auf dem Wasserbade erwärmt. Der in nur mässiger Ausbeute entstandene Ester, ein farbloses, leichtbewegliches Öl, von menthonartigem Geruch, siedet unter 11 mm Druck bei 141—142°.

0,3579 gr Subst. gaben 0,8910 gr CO₂ und 0,3104 gr H₂O

C₁₂H₂₀O₃ Ber. C 67,92 H 9,34%
Gef. „ 67,91 „ 9,53%

Halogenwasserstoffsäure-ester. Die Versuche, einen Ester mit Bromwasserstoff, das Menthyl-brommethan, darzustellen, durch Einwirkung von Phosphortribromid auf das Carbinol, führten insofern nicht zum Ziele, als zwar ein Bromid entstand, in Form eines dicken Öles, das aber nicht destilliert werden konnte, weil es dabei Bromwasserstoff abspaltete und in das Methylenderivat übergieng. Ebenso entstand nur Methylenderivat, als dies rohe Bromid mit Kaliumjodid erwärmt wurde. Mit Thionylchlorid reagiert das Carbinol sehr lebhaft schon in der Kälte. Doch gelang es auch in diesem Falle nicht, ein reines Chlorid zu erhalten, weil es sich beim Destillieren zersetzte.

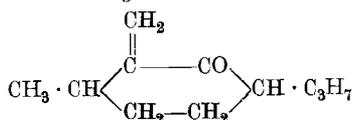
Benzoyl-ester. Der Ester wurde mit Benzoylchlorid in Pyridinlösung nach dem bekannten Verfahren gewonnen. Er ist eine farblose, ziemlich dicke Flüssigkeit von schwachem, an Menthon erinnerndem Geruch. Unter vermindertem Druck ist er nicht ohne Zersetzung destillierbar, dagegen gieng er im Hochvakuum bei 118° rein über.

0,2115 gr Subst. gaben 0,5808 gr CO₂ und 0,1578 gr H₂O

C₁₈H₂₄O₃ Ber. C 75,00 H 8,33%
Gef. „ 74,90 „ 8,34%

p-Nitrobenzoyl-ester. Das Carbinol setzt sich in Pyridinlösung mit p-Nitrobenzoesäurechlorid gut um. Nach der üblichen Aufarbeitung mit Äther extrahiert, krystallisiert beim Verdunsten des Lösungsmittels der p-Nitrobenzoyl-ester in schönen weissen Nadeln vom Smp. 102—103°, leicht löslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln.

Methylenmenthon.



Menthyl-carbinol ist eine verhältnismässig wenig beständige Verbindung, weil sie sehr leicht Wasser abspaltet und in Methylen-

menthon übergeht. So wurde schon gezeigt, dass diese Abspaltung bereits beim Behandeln mit Calciumchlorid sich vollzieht. Ferner entsteht immer etwas Methylenverbindung bei der Aufarbeitung des bei der katalytischen Reduktion des Oxymethylderivates erhaltenen Rohproduktes. Um es in grösseren Mengen darzustellen, benützten wir das schon früher beim Camphyl-carbinol verwandte Verfahren¹⁾.

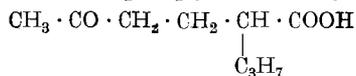
40 gr Carbinol werden mit 40 gr 75-proz. Schwefelsäure (spez. Gew. 1,675) versetzt, das Carbinol löst sich mit gelber Farbe auf, die jedoch bald braunrot wird, indem sich das Reaktionsprodukt stark erwärmt. Man stellt das Kölbchen aufs Wasserbad, wobei sich die Flüssigkeit trübt, noch brauner wird und sich in zwei Schichten trennt. Unter häufigem Umschütteln wird eine Stunde lang erwärmt und nach dem Erkalten mit Wasser versetzt, ausgeäthert und mit Soda neutralisiert. Nach dem Trocknen über Magnesiumsulfat und dem Verjagen des Äthers wird der braune Rückstand unter vermindertem Druck destilliert. Sdp. bei 11 mm 98°. $d_{20} = 0,9226$.

0,1680 gr Subst. gaben 0,4896 gr CO₂ und 0,1640 gr H₂O
 $C_{11}H_{18}O$ Ber. C 79,51 H 10,84%
 Gef. „ 79,51 „ 10,92%

Methylen-menthon ist eine leicht bewegliche, wasserklare Flüssigkeit von stark an Menthon erinnerndem Geruch, der sehr anhaftend ist. Die Flüssigkeit färbt sich beim Stehen bald gelb und ist in allen organischen Lösungsmitteln leicht löslich.

Ein Semicarbazon des Methylen-menthons liess sich nicht darstellen.

Ozonisation des Methylen-menthons. 10 gr der Methylenverbindung, gelöst in 100 cm³ Tetrachlorkohlenstoff, wurden während 10 Stunden ozonisiert. Die intensiv gelb gefärbte Lösung wurde 2 Stunden mit Wasser unter Rückfluss gekocht, dann der Tetrachlorkohlenstoff abdestilliert, wobei ein schweres gelbliches Öl zurückblieb. Der Körper erwies sich als eine Säure. Beim Versuch, sie zu destillieren, ging sie unter 11 mm Druck bei 158—160° über, allerdings unter Zersetzung. Da wir vermuteten, es handle sich um die schon von *Semmler* und *Mac Kenzie*²⁾ erhaltene α -Isopropyl- γ -acetyl-4-buttersäure,



stellten wir ihr Semicarbazon dar. Nach dem Umkrystallisieren aus verdünntem, kochendem Alkohol wurden weisse Nadeln erhalten, welche den von den Autoren angegebenen Smp. von 154—155° besaßen. Es war also ohne Zweifel jene Säure entstanden.

Oxydation von Methylen-menthon mit Chromsäure.

15 gr Methylen-menthon werden in Eisessig gelöst und in einem Rundkolben, der mit einem Rührwerk und einem Tropftrichter ver-

¹⁾ *Kussmaul*, Diss. Basel 1920, S. 25. ²⁾ B. 39, II 1164 (1906).

sehen ist, mit Eiswasser abgekühlt. Unter kräftigem Rühren mit der Turbine lässt man 22 gr Chromsäure (Überschuss), die in wenig Wasser, ein paar Tropfen Schwefelsäure und viel Eisessig gelöst wird, zutropfen, was 1—2 Stunden dauert. Das Reaktionsprodukt färbt sich braunrot, schäumt und erwärmt sich. Nachdem die Reaktion beendet ist, rührt man noch 2—3 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur weiter und lässt 24 Stunden stehen. Der Kolben wird mit einem Rückflusskühler versehen und auf dem Wasserbad unter häufigem Umschütteln 1/2 Stunde lang erwärmt, bis das Reaktionsprodukt ganz dunkelgrün gefärbt ist. Nach dem Erkalten wird in Wasser gegossen und ausgeäthert. Die gelblich-grüne Ätherlösung wird mit Soda alkalisch gemacht zur Entfernung der darin vorhandenen Ketosäure. Nachdem die ätherische Lösung über Magnesiumsulfat getrocknet und der Äther abdestilliert ist, wird das zurückbleibende Öl, das von intensiv gelber Farbe ist und einen anhaftenden, eigentümlichen Geruch hat, unter vermindertem Druck destilliert, wobei es von 98—120° übergeht. Das Destillat wurde in drei Fraktionen geteilt, alle drei lieferten mit Semicarbazid ein krystallisierendes Semicarbazon. Deshalb wurde die ganze Menge des Destillates mit der doppelten Menge Bisulfitlösung 12 Stunden geschüttelt, mit Äther zunächst sauer extrahiert, dann mit Eis gut gekühlt und mit Natronlauge neutralisiert. Nun wurde wiederum mit Äther extrahiert und die ätherische Lösung mit Magnesiumsulfat getrocknet. Unter 11 mm destillierte bei 114—115° ein gelbliches Öl, das auch nach mehrmaligem Destillieren seine Farbe nicht verlor. Es hatte einen starken, süßlichen, an den der Isonitrosoketone der Fettreihe erinnernden Geruch.

$$d_{20} = 1,032$$

0,2888 gr Subst. gaben 0,7852 gr CO₂ und 0,2062 gr H₂O

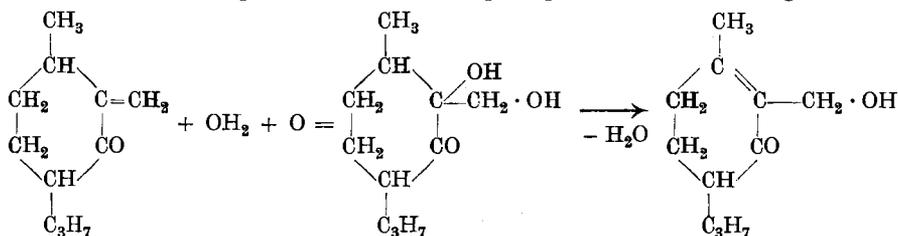
0,2846 gr Subst. gaben 0,7740 gr CO₂ und 0,2008 gr H₂O

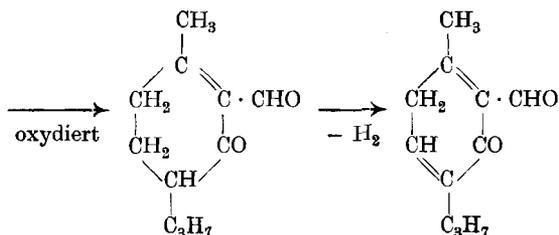
C₁₁H₁₄O₂ Ber. C 74,13 H 7,92%

Gef. „ 74,17; 74,19 „ 7,99; 7,89%

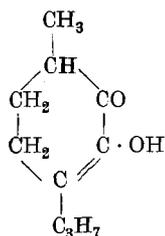
Leider waren die Ausbeuten an diesem Körper so gering, — 40 gr Methylen-methon lieferten höchstens 4 gr davon — dass eine Aufklärung seiner Konstitution bisher nicht möglich war.

Der Körper scheint ein Aldehyd zu sein, da er ammoniakalische Silbernitratlösung und *Fehling'sche* Lösung reduziert. Ferner liefert er ein Semicarbazon und ein Oxim. Mit allem Vorbehalt geben wir für die Entstehung dieser Verbindung folgende Formulierung:





Zunächst werden zwei Hydroxylgruppen angelagert, dann erfolgt Wasserabspaltung, die zu einem Alkohol mit einer Doppelbindung im Ringe führt, der weiter zum Aldehyd oxydiert wird. Dann müssen noch irgendwo zwei Wasserstoffatome wegoxydiert worden sein. (Diese Annahme musste auf Grund der Analysenzahlen gemacht werden.) Da der Körper mit Ferrichlorid keine Farbenreaktion gibt und da er nicht in Alkali löslich ist, so kann er nicht in einer Enolform auftreten. Das ist der Grund, weshalb wir die obige Formel zunächst provisorisch angenommen haben¹⁾. (Die zweite Doppelbindung kann auch in der Seitenkette liegen.) Was wir bei dieser Oxydation zu finden erwarteten, war der Buccocampher oder Diosphenol²⁾.



Dieser Körper ist schon von *Semmler* und *Mc. Kenzie* durch Oxydation von Oxymethylenmenthon mit Kaliumpermanganat und Schwefelsäure dargestellt worden. Unsere Verbindung aber ist zweifellos etwas ganz anderes.

Oxim. Eine mit Natronlauge bis zur alkalischen Reaktion versetzte wässrige Lösung von Hydroxylaminchlorhydrat wurde mit der berechneten Menge Aldehyd und soviel Alkohol versetzt, bis klare Lösung entstand. Nach dem Stehen über Nacht wurde eine Zeitlang auf dem Wasserbade gekocht. Man liess den Alkohol freiwillig verdampfen. Nach einer Woche krystallisierte das Oxim aus. Es wurde aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert und bildete dann schöne gelbe Tafeln vom Smp. 146°.

0,003257 gr Subst. gaben 0,008181 gr CO₂ und 0,002317 gr H₂O

C ₁₁ H ₁₅ O ₂ N	Ber. C 68,37	H 7,82%
	Gef. „ 68,52	„ 7,96%

Semicarbazon. Nach der üblichen Methode dargestellt, erhält man es in quantitativer Ausbeute. Aus siedendem Alkohol umkrystallisiert, bildet es prachtvolle gelbe Nadeln vom Smp. 221—222°.

0,2794 gr Subst. gaben 0,6290 gr CO₂ und 0,1800 gr H₂O

0,2080 gr Subst. gaben 32,30 cm³ N₂ (14°, 736 mm)

C ₁₂ H ₁₇ O ₂ N ₃	Ber. C 61,24	H 7,28	N 17,87%
	Gef. „ 61,31	„ 7,21	„ 17,88%

¹⁾ Wir hoffen, die Verbindung noch auf einem anderen Wege, vielleicht in besserer Ausbeute zu erhalten.

²⁾ B. 39, I 1164 (1906); C. 1914, I 976; A. 437, 148 (1924).

Da, wie schon erwähnt, bei der Oxydation des Oxymethylenmenthons mit Kaliumpermanganat der Buccocampher entsteht, so glaubten wir, auch auf diesem Wege vom Methylen-menthon zu demselben Körper zu gelangen. 10 gr Methylen-menthon wurden unter guter Eiskühlung und starkem Rühren mit 6,5 gr Kaliumpermanganat in 650 cm³ Wasser tropfenweise versetzt. Dann wurde Wasserdampf eingeleitet, um nichtoxydierten Kohlenwasserstoff zu entfernen, vom Braunstein abfiltriert, eingedampft und mit Äther extrahiert. In den Äther gingen nur Spuren eines schwarzbraunen Öles über. Nach dem Ansäuern wurde wiederum ausgeäthert. Es fand sich eine Säure, welche zweifellos mit der oben erwähnten Ketosäure, der α -Isopropyl-y-acetyl-buttersäure, identisch war.

Basel, Anstalt für Organische Chemie.

Amidierung der Baumwolle¹⁾

von P. Karrer und W. Wehrli.

(12. V. 26.)

I. Geschichtliches.

Versuche zur Amidierung der Baumwolle reichen weit zurück. Ihre Geschichte ist kürzlich von G. Bernardy²⁾ anlässlich einer eigenen Studie über denselben Gegenstand kurz geschildert worden. So behaupten Schützenberger³⁾ und Thénard⁴⁾, beim Erhitzen von Cellulose im Autoklaven auf 100—200° Produkte erhalten zu haben, die stickstoffhaltig waren. Vignon⁵⁾ will sogar durch eine Ammoniakbehandlung bei 100—200° mit konz. Ammoniak bis zu 3% Stickstoff in Baumwolle eingeführt haben; hierbei soll „Aminocellulose“ entstanden sein, die sich mit Säurefarbstoffen färben liess.

Es ist natürlich wenig wahrscheinlich, dass eine längere Behandlung der Baumwolle mit wässrigen Ammoniaklösungen bei solch hohen Temperaturen ohne tiefgreifende Zersetzungen und Festigkeitsverminderung der Baumwollfaser verläuft. Ausserdem haben weder Knecht⁶⁾ noch Zaccharias⁷⁾ noch G. Bernardy²⁾ die Versuche Vignons

¹⁾ Vergl. D. R. P. Anm. K. 93 550 IV/8 m. vom 26. März 1925. (Priorität Schweiz. Pat. Anm. v. 11. März 1925).

²⁾ Z. angew. Ch. **38**, 1195 (1925).

³⁾ Bl. **3**, 16 (1861).

⁴⁾ Ebenda **3**, 33 (1861); C. r. **52**, 444.

⁵⁾ Bull. Soc. ind. Mulhouse **62**, 563 (1892); C. r. **112**, 487 (1892); D. R. P. 57 846.

⁶⁾ Färberztg. **1896**, 355.

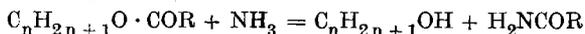
⁷⁾ Z. Farb- u. Textilind. **1903**, 263.

bestätigen und die Bildung von Aminocellulose nachweisen können. Nach *J. König* und *F. Hühn*¹⁾, *Mansier*²⁾, *de Koninck*³⁾, *Bowman*⁴⁾ und *G. Bernardy*⁵⁾ ist Cellulose lediglich imstande, Ammoniak zu adsorbieren, das sich leicht wieder auswaschen lässt.

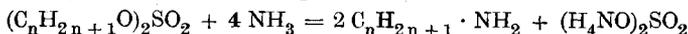
Es ist daher sehr wahrscheinlich, dass „amidierte“ Cellulose bisher nicht erhalten worden ist.

II. Darstellung amidierter Baumwolle.

Während die meisten Ester bei der Einwirkung von Ammoniak, primären oder sekundären Aminen, in Säureamid und Alkohol im Sinn der Gleichung



gespalten werden, verhalten sich bekanntlich Mono- und Dialkylsulfat, Arylsulfonsäure-ester sowie gewisse Salpetersäure-ester⁶⁾ dem Ammoniak gegenüber anders: sie zerfallen in Amin und das Ammoniumsalz der Schwefel-, Arylsulfon- bzw. Salpetersäure:



Die Alkylderivate der Schwefelsäure, der Arylsulfonsäuren und einzelne Salpetersäure-ester sind mit anderen Worten „Alkylierungsmittel“.

In neuerer Zeit hat besonders *K. Freudenberg* den Umsatz verschiedener, komplizierter Toluolsulfonsäure-ester mit Ammoniak und Hydrazin durchgeführt.

Seit einigen Jahren wird von der *Chem. Fabrik vorm. Sandoz* in Basel nach Patenten von *Horn* ein sog. Immungarn dargestellt, das durch partielle Veresterung von Baumwolle mit Toluolsulfochlorid entsteht, und sich durch weitgehende Immunität gegen substantive Farbstoffe auszeichnet. Es schien uns ein geeignetes Material zu sein, amidierte Baumwolle, der wir den Namen „Amingarn“ gegeben haben, zu gewinnen.

Tatsächlich setzt sich solches toluolsulfuriertes Immungarn mit Ammoniak, primären, sekundären aliphatischen Aminen, mit Hydrazin und ähnlichen Verbindungen recht leicht um. Die Amidierung vollzieht sich bereits in der Kälte, wenn man die Einwirkungsdauer der Ammoniaklösung auf längere Zeit, z. B. ein bis mehrere Wochen ausdehnt. In der Hitze, bei 100°, ist sie längstens in einer Stunde beendigt.

¹⁾ Z. Farbendind. 1911, 344.

²⁾ J. Pharm. Chim. 16, 60 (1902), C. 1902, II 768.

³⁾ Z. angew. Ch. 22, 1688 (1909).

⁴⁾ The Structure of the cotton fibre, London 1908, 201.

⁵⁾ Z. angew. Ch. 38, 1195 (1925).

⁶⁾ *Lea*, J. 1861, 493; 1862, 331; *Wallach, Schulze*, B. 14, 421 (1881).

Beispielsweise kam ein toluolsulfuriertes Immungarn zur Verwendung, das in wasserfreiem Zustand einen Schwefelgehalt von 1,9% hatte; das entspricht ungefähr dem Eintritt eines Toluolsulfonsäurerestes auf 9 bis 10 $C_6H_{10}O_5$ -Gruppen. Diese Immunbaumwolle verlor beim Ammoniakumsatz bei 100° 7,6% ihres Gewichtes und besass jetzt nach gründlichem Auswaschen bei 1,3% Schwefelgehalt einen mittleren Stickstoffwert von 0,7 bis 0,8%, das heisst auf ca. 9 bis 11 $C_6H_{10}O_5$ -Reste war je eine Aminogruppe in den Cellulosefaden eingetreten¹⁾.

Die eingedampfte ammoniakalische Flüssigkeit, die zur Amidierung gedient hatte, hinterliess nach dem Verdunsten einen krystallinen Rückstand, der zweimal aus Wasser umkrystallisiert wurde. Durch Analyse und durch sein übriges Verhalten liess sich die Verbindung als das Ammoniumsalz der Toluolsulfosäure identifizieren.

Damit ist der Nachweis erbracht, dass Baumwolle, die durch Toluolsulfochlorid partiell verestert ist, mittels Ammoniak teilweise amidiert werden kann.

Da uns das Amidierungsproblem der Baumwolle zunächst hauptsächlich vom färberischen und technischen Standpunkt interessierte, verzichten wir hier darauf, über Versuche zur Gewinnung einheitlicher Aminoderivate der Cellulose zu berichten.

III. Färberische Eigenschaften des Amingarns.

Von den Eigenschaften der amidierten Baumwolle interessiert ihr Verhalten zu Säurefarbstoffen am meisten. Während Immungarn wie die Baumwolle selbst keine Affinität zu Säurefarbstoffen besitzt, wird Amingarn von diesen schnell und tief gefärbt. Vergleichsversuche mit Wolle ergaben, dass die sauren Farbstoffe im allgemeinen sogar bedeutend rascher auf Amingarn aufziehen als auf Wolle.

Die Wasch- und Seifenechtheit dieser Färbungen ist meistens eine gute und steht im allgemeinen den Ausfärbungen auf Wolle nicht nach. Natürlich gibt es Ausnahmen. In der folgenden Tabelle finden sich eine Reihe von Säurefarbstoffen, die wir auf amidierte Baumwolle mit Erfolg ausfärbten, sowie Angaben über die Seifenechtheit der Färbungen (I sehr gut, II mässig, III ungenügend)²⁾.

¹⁾ Durch längere Behandlung des Immungarns mit Ammoniak lässt sich der Schwefelgehalt desselben weiter reduzieren.

²⁾ Gefärbt wurde nach den Vorschriften für Wolle und Seide. Das Farbbad erhielt als Zusatz 10–20% Glaubersalz, 1–4% Schwefel- oder Essigsäure. Mit dem Amingarn wurde bei 50° eingegangen, die Temperatur des Bades innerhalb einer halben Stunde auf 90–100° gebracht und eine Stunde lang auf dieser Höhe gehalten. Ein zu rasches Aufziehen des Farbstoffs muss gegebenenfalls durch erhöhten Salzzusatz korrigiert werden. — Die meisten Farbbäder wurden völlig oder nahezu vollständig erschöpft.

Das Seifen geschah in 50° warmer 0,5-proz. Seifenlösung während 10 Minuten, bisweilen auch mit 0,1-proz. Seifenlösung bei 100°.

Art des Farbstoffs	Farbstoff	Seifenechtheit
a) Azofarbstoffe		
Roccellin	3%	I.
Säurebordeaux B	3%	II.
Ponceau 3 R	3%	III.
Lanafuchsin	3%	I.
Orange II	3%	II.
Brillantsulfonrot B	3%	I.
Azorhodin 2 G N	3%	I.
b) Triphenylmethanfarbstoffe		
Säureviolett	2%	III.
Victoriaviolett 4 B S	2%	II.
Echtsäureviolett	2%	II.
Cyanol	1%	II.
Patentblau	½%	II.
Neptunblau	1%	II.
Xylenblau	1%	I.
Lichtgrün S F	3%	II.
Naphhtalingrün V	3%	II.
c) Pyrazolonfarbstoffe		
Tartrazin	3%	I.
Flavazin	3%	I.
Xylengelb	3%	I.
d) Säurefarbstoffe der Anthrachinonreihe		
Alizarinsaphirol B	2%	I.
Alizarindirektblau B	2%	I.
Alizarinastrol B	2%	I.
Alizarinirisol R	2%	II.
e) Nachchromierfarben		
Beizengelb O	2,5%	I.
vor Chromieren: leuchtend gelb		
nach Chromieren: braungelb		
Eriochromazurol	3%	I.
vor Chromieren: bordeaux		
nach Chromieren: dunkelblau		
Alizarinicyaningrün	2%	I.
vor Chromieren: grün		
nach Chromieren: grün		
Säurealizarinschwarz S H	7%	I.
f) Verschiedene		
Indigocarmin		I.

Bei weitem die beste Seifenechtheit zeigten die Nachchromierfarben, dann folgen die Pyrazolonfarbstoffe und die Säurefarbstoffe der Anthrachinonreihe. Von den Triphenylmethanfarbstoff-färbungen wurden meistens mehr oder weniger gefärbte Seifenbäder erhalten, wenn auch die Intensität der Ausfärbung nur selten stärker zurückging.

IV. Amidierung der Baumwolle durch andere Amine.

Die Einführung von Stickstoff in Baumwolle ist, wie wir gesehen haben, durch Behandeln der toluolsulfurierten Baumwolle mit wässrigen Ammoniaklösungen möglich. Die Amidierung gelingt gleichermassen, wenn man das „Immungarn“ Ammoniakdämpfen in der Wärme aussetzt. Durch zahlreiche Versuche bemühten wir uns festzustellen, welche anderen Stickstoffverbindungen Ammoniak bei diesem Prozess ersetzen, d. h. das mit Toluolsulfosäure veresterte Garn so verändern können, dass es nachher der Anfärbung durch Säurefarbstoffe zugänglich wird.

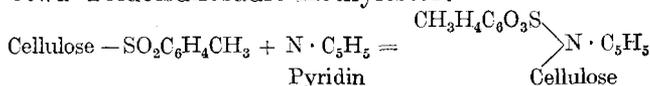
a) Methylamin, Dimethylamin, Äthylamin und ähnliche aliphatische Amine sind zum Amidierungsprozess sehr geeignet. Werden beispielsweise 1,8 Teile Immungarn mit 30 Teilen 10-proz. wässriger Dimethylaminlösung $1\frac{1}{2}$ Stunden in der Druckflasche auf 90° erhitzt, so hat die Faser zu Säurefarbstoffen ausgezeichnete Affinität gewonnen. Sie erschöpft die Farbbäder von Tartrazin, Cyanol, Azorhodin und ähnlichen Farbstoffen schnell und fast vollkommen.

b) Benzylamin setzt sich mit toluolsulfurierter Baumwolle ebenfalls leicht um. Nach anderthalbstündigem Erhitzen des Immungarnes mit 20-proz. Benzylaminlösung besass es so grosse Affinität zu den sauren Farbstoffen, dass die Ausfärbungen zur Vermeidung zu raschen Aufziehens, unter Zusatz von viel Salz vorgenommen werden mussten. Die Färbungen, die wir ausführten (mit Patentblau, Azosäurerot, Naphhtalingrün, Säureviolett, Cyanol, Tartrazin, Azorhodin) erwiesen sich beim Seifen nicht ganz so haltbar wie diejenigen auf den Fasern, die mit Ammoniak amidiert worden waren.

c) Aromatische Amine, wie Anilin, α -Naphtylamin, in Alkohol gelöst und mit toluolsulfurierter Baumwolle erhitzt, erteilen dieser eine deutliche, aber nicht sehr starke Anfärbbarkeit für Patentblau, Lanafuchsin, Tartrazin und dergleichen. Sie reagieren also mit dem Garn weniger leicht als die aliphatischen Basen.

d) Sehr eigenartig ist der Umstand, dass auch tertiäre Amine, z. B. Trimethylamin und Pyridin Immungarn amidieren. So besass z. B. ein mit Pyridin erzeugtes Amingarn 0,8% Stickstoff, neben einem von den Toluolsulfuresten herrührenden Schwefelgehalt von 1,3%. Die Anfärbbarkeit für Säurefarbstoffe ist eine vorzügliche und die Färbungen auf pyridiniertem Garn sind häufig leuchtender und noch seifenechter als auf dem mittels Ammoniak erzeugten.

In welcher Art die Pyridingruppen an die Baumwolle gebunden sind, soll noch Gegenstand weiterer Prüfung sein. Es lässt sich denken, dass die toluolsulfurierte Cellulose in gleicher Art an Pyridin addiert wird, wie etwa Toluolsulfosäure-methylester:



Allerdings kann dies nicht die einzige, hier stattfindende Reaktion sein, da während des Erhitzens des Immungarns mit Pyridin auch Toluolsulfureste abgespalten werden.

V. Verhalten verschiedener Cellulose-ester gegen Ammoniak.

Während nach dem Vorstehenden die Amin-komponente beim Amidierungsprozess der Baumwolle in weiten Grenzen variiert werden kann, ist dies, wie zu erwarten war, mit dem Cellulosederivat, das zum Umsatz kommt, nicht der Fall.

Ausser dem toluolsulfurierten Baumwollgarn fanden wir auch solches für die Amidierung geeignet, das mit Benzolsulfosäure, Naphthalinsulfosäure, Benzoldisulfochlorid, kurz mit den verschiedensten aromatischen Sulfonsäuren partiell verestert worden war. Ferner sind gewisse aliphatische Sulfonsäure-ester der Cellulose dazu brauchbar, besonders derjenige der Benzylsulfonsäure, der Äthansulfonsäure und a. m.

Dagegen setzten sich Acetyl-cellulose, benzoyleerte Baumwolle, Nitrocellulose und manche andere, die wir prüften, nicht in derselben Weise mit Ammoniak um; die Faser besitzt nach der Ammoniakbehandlung keine Affinität zu sauren Farbstoffen. Hier hat die Verseifung also offenbar — soweit nicht Nebenreaktionen stattfinden — den Weg nach Gleichung

$$\text{Celluloserest-O} \cdot \text{Acyl} + \text{H}_3\text{N} = \text{Celluloserest} \cdot \text{OH} + \text{H}_2\text{N} \cdot \text{Acyl}$$

eingeschlagen.

VI. Zur Kenntnis des Färbevorganges.

Die durch Toluolsulfosäure partiell veresterte Baumwolle, das Immungarn, besitzt zu basischen Farbstoffen Affinität und wird von vielen gut gefärbt. Diese Eigenschaft ist auch dem Amingarn eigen, in welchem noch beträchtliche Mengen Toluolsulfosäure-estergruppen enthalten sind¹⁾: Da es andererseits auch der Anfärbung durch Säurefarbstoffe fähig ist, so verhält es sich gegen beide Farbstoffklassen wie Wolle und Seide. Es liegt somit im Amingarn eine Art „animalisierter“ Baumwolle vor.

Die Tatsache, dass mit dem Eintritt von Aminogruppen in die Cellulose die Baumwolle Affinität zu Säurefarbstoffen erlangt, kann auch das vieldiskutierte Problem des Färbevorganges von einer neuen Seite beleuchten. Es besteht sicherlich kein Zweifel, dass in unserem Fall

¹⁾ Werden die Toluolsulfureste durch sehr lange Ammoniakbehandlung fast vollständig entfernt, so geht auch die Affinität zu basischen Farbstoffen stark zurück.

zwischen Aminogruppen des Garnes und Farbstoff Salzbildung eintritt; hierdurch wird allgemein die Möglichkeit der Salzbildung zwischen Säurefarbstoffen und solchen Fasern, die Aminogruppen enthalten (also Wolle, Seide) bewiesen.

Damit wollen wir keineswegs sagen, dass alle Färbungen auf Wolle und Seide auf Salzbildung oder auf dem Entstehen von Molekelverbindungen beruhen. Im Gegenteil mag manchem derartigen Färbvorgang eine Adsorption zu Grunde liegen oder eine solche wenigstens neben der chemischen Reaktion mitspielen.

Es ist nicht zu vergessen, dass in den Textilfasern, die aus Eiweißstoffen bestehen, die Hauptmenge des Stickstoffs nicht in Form basisch wirkender Aminogruppen, sondern säureamidartig gebunden vorliegt (Peptid-, Diketopiperazinstruktur und dergleichen). Dieser Stickstoffanteil scheidet für eigentliche Salzbildung mit Säurefarbstoffen aus. Dies wird auch durch Modellversuche gestützt, die wir in folgender Art vornahmen:

Auf alkalisierte Baumwolle kam Acetyl-sulfanilsäure-chlorid (in Nitrobenzol und Chloroform gelöst), in einem anderen Versuch Benzoyl-sulfanilsäure-chlorid (in Nitrobenzol) zur Einwirkung. Das Garn wurde in beiden Fällen partiell verestert und dadurch mit $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}$ - bzw. $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO} \cdot \text{NH}$ -Gruppen beladen. Diese genügten jedoch nicht, der Faser Affinität zu sauren Farbstoffen zu verleihen; letztere zogen nicht im geringsten auf.

Wird das Baumwollgarn dagegen mittels p-Nitrobenzoyl-chlorid oberflächlich verestert, und reduziert man hierauf die vorhandenen Nitrogruppen durch Schwefelammonium, so lässt sich die jetzt mit basischen Aminoresten $\text{H}_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO}$ — besetzte Faser von Säurefarbstoffen in lebhaften Tönen anfärben; die Waschechtheit der Ausfärbungen ist befriedigend¹⁾.

Wir erkennen hier aufs neue, dass die Einführung basischer Aminogruppen, gleichgültig welcher Art sie ist, in Baumwolle, dieser Affinität zu Säurefarben verleiht, dass diese Verwandtschaft aber verschwindet, wenn durch Acylierung der Aminoreste der basische Charakter des Garnes aufgehoben wird. Verständnis für diese Unterschiede lässt sich nur gewinnen, wenn wir die Anfärbung des Amingarns durch Säurefarbstoffe als Salzbildung auffassen.

Der *Chemischen Fabrik vorm. Sandoz* in Basel sprechen wir für die Überlassung des Immungarns unsern verbindlichsten Dank aus.

Zürich, Chemisches Institut der Universität.

¹⁾ Erwähnt seien in diesem Zusammenhang die älteren Versuche von *G. J. Briggs* (*Z. angew. Ch.* **1913**, 255) über Nitrierung des Cellulose-benzoates und dessen nachfolgende Reduktion, ferner die Versuche *Schröter's* (*B.* **39**, 1559 (1906)), in welchen Benzol-sulfon-sulfanilsäure und ähnliche Substanzen mit Baumwolle verestert und hierauf mit Diazoniumsalzen gekuppelt wurden. Neuerdings hat *D. H. Peacock* (*J. Soc. Dyers Colourists* **42**, 53 (1926)) Leucotrop mit Cellulose reagieren lassen, hierauf in dem Produkt die Nitrogruppe reduziert und die dabei resultierende Aminoverbindung mit Diazo-Verbindungen gepaart, wobei rosa- bis braunviolette Farbtöne auftreten.

Über die Zerlegung der Glycerin- α -phosphorsäure in optische Isomere II

von P. Karrer und P. Benz.

(12. V. 26.)

Die Glycerin- α -phosphorsäure lässt sich, wie wir kürzlich¹⁾ nachweisen konnten, entgegen den Angaben der Literatur mit Alkaloiden in die optisch aktiven Formen zerlegen. Die erste Spaltung hatten wir mittels Chinin ausgeführt und dabei aus dem schwerer löslichen Salz eine Glycerin- α -phosphorsäure gewonnen, an deren Bariumsalz sich optische Aktivität nicht feststellen liess, deren Methylierungsprodukt $\text{CH}_2\text{OCH}_3 \cdot \text{CHOCH}_3 \cdot \text{CH}_2\text{OPO}_3(\text{CH}_3)_2$ dagegen links drehte. Die spezifische Rotation jenes Präparates hatte $[\alpha]_D = -1,7^\circ$ betragen; sie war also gleichsinnig wie die der aus Lecithin gewonnenen, entsprechenden Verbindung, blieb aber in der Höhe etwas hinter den besten dem Lecithin entstammenden Präparaten zurück.

In Weiterführung jener Versuche bemühten wir uns, durch häufigeres Umkrystallisieren des Chininsalzes die spezifische Drehung der Produkte zu steigern. Wesentlich weiter sind wir damit nicht gekommen. Unsere neuen so gewonnenen Präparate von Glycerin- α -phosphorsäure-dimethyläther-dimethylester zeigten für $[\alpha]_D$ Werte von $-1,78^\circ$.

Das Cinchonin-Salz der Glycerin- α -phosphorsäure erwies sich für Spaltungsversuche wenig geeignet, da es in Wasser beträchtlicher Dissoziation unterliegt. Dem Brucinsalz haftet dieser Mangel nicht an, dagegen scheint der Löslichkeitsunterschied der beiden diastereomeren glycerin- α -phosphorsäuren Brucine ungünstiger als beim Chininsalz zu liegen, indem die optische Aktivität des isolierten Glycerin- α -phosphorsäure-dimethyläther-dimethylesters sehr gering war²⁾.

Bessere Resultate konnten wir bei der Spaltung durch das Strychninsalz verzeichnen. Dieses wurde dreimal aus Alkohol fraktioniert krystallisiert. Der aus dem schwerer löslichen Anteil dargestellte Ester $\text{CH}_2\text{OCH}_3 \cdot \text{CHOCH}_3 \cdot \text{CH}_2\text{OPO}_3(\text{CH}_3)_2$ erwies sich rechtsdrehend, $[\alpha]_D = +2,38^\circ$. Es liegt hier also der Antipode der Verbindung vor, die man aus Lecithin erhält. Auch in diesem Fall dürfte die Spaltung noch nicht eine ganz vollständige sein, da die spezifische Drehung jene des höchstdrehenden Lecithinderivates nicht ganz erreicht; immerhin ist sie schon dreimal höher als die der Präparate, welche aus der Mischung von α - und β -Glycerin-phosphorsäure, wie sie im Lecithin vorliegt, erhalten worden sind³⁾.

¹⁾ Helv. **9**, 23 (1926).

²⁾ Nach Versuchen von W. Jäggi.

³⁾ P. Karrer und H. Salomon, Helv. **9**, 3 (1926).

Der Umstand, dass durch fortgesetzte fraktionierte Krystallisationen der Alkaloidsalze der Glycerin- α -phosphorsäure die optische Aktivität des methylierten Derivates nur noch sehr wenig ansteigt, deutet darauf hin, dass die Höchstdrehung nicht sehr viel grösser als die bisher beobachtete sein wird.

Wir haben nun erneut die Salze der gespaltenen Glycerin-phosphorsäuren auf optische Aktivität geprüft. Das Natriumsalz jener Säure, die in methyliertem Zustand $-1,78^\circ$ drehte, erwies sich in 10-proz. Lösung (1 dm Rohr) völlig inaktiv. Von der Säure, deren Dimethylester-dimethyläther $+2,38^\circ$ spezifische Drehung besass, prüften wir das Bariumsalz in 4-proz. (übersättigter) Lösung im 2 dm Rohr; auch diese Lösung liess keine Ablenkung des polarisierten Lichtes erkennen.

Daraus geht hervor, dass die spezifische Rotation von solchen Präparaten der Glycerin- α -phosphorsäure, deren Methylester-dimethyläther $1,78-2,4^\circ$ drehen, geringer als $[\alpha]_D = \pm 0,2^\circ$ sein muss, und des weiteren, dass die hohen Drehwerte, die an Rohpräparaten von glycerin-phosphorsauren Salzen aus Lecithin beobachtet worden sind, vermutlich ganz oder teilweise auf andere Substanzen zurückgeführt werden müssen.

Für die Nichteinheitlichkeit jener glycerin-phosphorsauren Bariumsalze aus Lecithin spricht auch die Löslichkeit in Wasser. Das Bariumsalz unserer gespaltenen, latent optisch aktiven α -Glycerin-phosphorsäure löste sich in Wasser zu 2,1%, während für analoge optisch aktive, dem Lecithin entstammende Präparate, in der älteren Literatur nie geringere Löslichkeit als 8 bis 13% angegeben wird.

Experimenteller Teil.

Spaltung der Glycerin- α -phosphorsäure durch Chinin.

35 gr glycerin- α -phosphorsaures Barium wurden in kaltem Wasser gelöst und in eine siedend heisse Lösung von 47,6 gr Chininsulfat in Wasser gegossen. Sofort bildet sich Bariumsulfat und glycerin-phosphorsaures Chinin. Die Lösung wird zum Sieden erhitzt und durch einen Heisswassertrichter filtriert. Beim Abkühlen scheiden sich schöne weisse Nadeln aus. Das auskrystallisierte Salz wurde abgenutscht und in heissem Wasser gelöst; das nach dem Erkalten auskrystallisierte Salz haben wir noch einmal auf dieselbe Weise umkrystallisiert. Ausbeute 35 gr.

Polarisation:

0,1549 gr Subst.; 13,4485 gr Lösung (abs. Alkohol);
 $d = 0,80$; $l = 1$ dm; $\alpha_D = -1,27^\circ$; $[\alpha]_D = -137,8^\circ$

Nach zwei weiteren Umkrystallisationen betrug die Ausbeute 16 gr; Smp. 155° .

Polarisation:

0,1402 gr Subst.; 10,0390 gr Lösung (abs. Alkohol);
 $d = 0,80$; $l = 1$ dm; $\alpha_D = -1,68^\circ$; $[\alpha]_D = -150,3^\circ$.

Das auf die eben beschriebene Weise gereinigte Chininsalz wurde in der nötigen Menge heissem Wasser gelöst, dann tropfenweise eine konzentrierte heisse Bariumhydroxydlösung bis zur alkalischen Reaktion der Flüssigkeit zugegeben. Nachdem die Lösung erkaltet war, haben wir vom ausgefallenen Chinin abfiltriert. Das im Filtrat noch vorhandene Bariumhydroxyd wurde mit Kohlendioxyd gefällt und hievon abgenutzt. Um etwa noch vorhandenes Chinin zu entfernen, wurde das Filtrat mehrmals mit Chloroform extrahiert und dann im Vakuum bei 40° eingengt. (Die 4-proz. Lösung war im 2-dm-Rohr inaktiv.)

Die auf 200 cm³ eingeeengte Lösung erhitzen wir auf dem Sandbad zum Sieden, wobei das glycerin- α -phosphorsaure Barium ausfiel. Hievon wurde abfiltriert, die Lösung nochmals unter vermindertem Druck eingedampft und das Bariumsalz wieder durch Erhitzen der Lösung ausgefällt.

Das Bariumsalz wurde mit Alkohol und Äther nachgewaschen und über Phosphorperoxyd im Vakuum bei 100° getrocknet.

Löslichkeitsbestimmung. 2,4 gr glycerin- α -phosphorsaures Barium (durch Spaltung des Chininsalzes erhalten) wurden mit 20 cm³ Wasser während 2 Stunden in einer Stöpselflasche bei Zimmertemperatur geschüttelt (18°). Hierauf filtrierten wir vom ungelösten Salz und dampften 6,7565 gr dieser Lösung in einem Porzellantiegel im Luftbad zur Trockene (bis zur Gewichtskonstanz) ein.

Erhalten 0,1445 gr Bariumsalz.

Es hatten sich also 0,1445 gr Bariumsalz in 6,7565—0,1445 = 6,6120 gr Wasser gelöst; somit beträgt die Löslichkeit 2,18%.

Natriumsalz der Glycerin- α -phosphorsäure. 2,1 gr des durch Spaltung erhaltenen glycerin- α -phosphorsauren Bariums wurden in Wasser gelöst und mit einer Lösung von 0,72 gr wasserfreiem Natriumcarbonat in Wasser versetzt. Das ausgefallene Bariumcarbonat haben wir abfiltriert und die Lösung im Vakuum auf 13 cm³ eingengt. Die so erhaltene 10-proz. Lösung des Natriumsalzes war im 1 dm Rohr optisch inaktiv.

Dimethylester des l-Glycerin- α -phosphorsäure-dimethyläthers.

Der aus dem oben beschriebenen glycerin-phosphorsauren Barium nach früher gegebener Vorschrift¹⁾ erhaltene Dimethylester des l-glycerin- α -phosphorsauren Dimethyläthers ergab bei der Polarisation:

$$\begin{aligned} & 0,3017 \text{ gr Subst.}; 9,5820 \text{ gr Lösung (Alkohol);} \\ & d = 0,80; l = 1 \text{ dm}; a_D = -0,045^{\circ}; [\alpha]_D = -1,78^{\circ} \end{aligned}$$

Spaltung der Glycerin- α -phosphorsäure durch Strychnin.

30 gr glycerin- α -phosphorsaures Barium wurden in 900 cm³ kaltem Wasser gelöst. 45,6 gr Strychnin-bisulfat lösten wir in 900 cm³

¹⁾ Helv. 9, 17 u. ff. (1926).

heissem Wasser, gaben die beiden Lösungen zusammen und erhitzen sie während $\frac{1}{2}$ Stunde auf dem Wasserbade. Aus dem Reaktionsgemisch wurde das Bariumsulfat durch Filtrieren im Heisswassertrichter entfernt und das Filtrat bei 40° im Vakuum zur Trockene eingedampft. Das entstandene Strychninsalz löste sich in 90-proz. Alkohol beim Erhitzen am Rückflusskühler und krystallisierte beim Abkühlen rasch in schönen Prismen aus. Nach nochmaligem Umkrystallisieren aus 90-proz. Alkohol und Trocknen im Vakuum über Phosphor-pentoxyd erhielten wir 20 gr Substanz, die bei 220° schmolz.

Polarisation:

0,5845 gr Subst.; 16,2717 gr Lösung (H_2O);
 $d = 1,0$; $l = 1$ dm; $\alpha_D = -0,79^\circ$; $[\alpha]_D = -21,99^\circ$.

Dieses Salz krystallisierten wir noch zweimal aus 90-proz. Alkohol um, trockneten es über Phosphor-pentoxyd bei 100° im Vakuum und erhielten 14 gr Substanz vom Smp. 221° .

0,00860 gr Subst. gaben 0,01800 gr CO_2 und 0,00466 gr H_2O
 $\text{C}_{21}\text{H}_{22}\text{O}_2\text{N}_2 \cdot \text{C}_3\text{H}_5\text{O}_6\text{P}$ Ber. C 56,89 H 6,17%
 Gef. „ 57,10 „ 6,06%

Zerlegung des Strychninsalzes. 14 gr glycerin- α -phosphorsaures Strychnin wurden in 500 cm^3 Wasser gelöst und tropfenweise mit einer heissen wässerigen Lösung von Bariumhydroxyd versetzt, bis die Lösung gegen Curcuma stark alkalisch reagierte. Vom ausgeschiedenen Strychnin wurde abgenutscht, im Filtrat noch vorhandenes Bariumhydroxyd mit Kohlendioxyd ausgefällt, die Lösung filtriert und mehrmals mit Chloroform extrahiert.

Nun wurde die Lösung im Vakuum auf 200 cm^3 eingedampft und hierauf auf dem Sandbad zum Sieden erhitzt, wobei das Bariumsalz ausfiel; dieses haben wir heiss abfiltriert, mit Alkohol und Äther nachgewaschen und über Phosphor-pentoxyd im Vakuum bei 100° getrocknet. Erhalten 7,2 gr.

Silbersalz der Glycerin- α -phosphorsäure. 7,2 gr durch Spaltung des Strychninsalzes erhaltenes Bariumsalz wurden in 400 cm^3 kaltem Wasser durch Schütteln gelöst, die Lösung filtriert und im Vakuum auf 200 cm^3 eingengt. Die konz. Bariumsalz-Lösung versetzten wir mit einer konz. Lösung von 8 gr Silbernitrat in Wasser, fügten langsam 400 cm^3 abs. Alkohol zu und liessen 2 Stunden lang im Dunkeln stehen. Das Silbersalz, dem noch andere anorganische Salze beigemischt sind, wird abgenutscht, mit Alkohol und Äther gewaschen und im Vakuumexsiccator getrocknet. Erhalten 9,0 gr.

Dimethylester des d-glycerin- α -phosphorsauren Dimethyläthers.

Das Silbersalz wird in die dreifache Gewichtsmenge (8 Mol.) Methyljodid portionenweise eingetragen, wobei die Methylierung sofort unter Bildung des Glycerin- α -phosphorsäure-dimethylesters einsetzt. Der Reaktionsmasse setzt man nach und nach die dreifache Gewichts-

menge (3 Mol.) trockenes Silberoxyd zu. Ist die anfangs heftige Reaktion etwas abgeklungen, so führt man die Methylierung durch vierstündiges Erhitzen auf dem Wasserbad zu Ende, nachdem gegen Schluss mit ungefähr demselben Volumen Äther verdünnt worden war.

Nun wird durch Dekantieren die Flüssigkeit abgegossen und filtriert, der Rückstand mehrmals mit wenig Äther extrahiert und die ätherischen Extrakte mit dem ersten Filtrat eingedampft. Es bleibt ein hellgelb gefärbtes Öl zurück, das man im Vakuum destilliert. Bei einem Druck von 0,7 mm geht die Hauptmenge des Glycerin- α -phosphorsäure-dimethyläther-dimethylesters bei 122° als farblose Flüssigkeit über.

Polarisation:

0,6076 gr Subst 10,0538 gr Lösung (abs. Alk.);
 $d = 0,80$; $l = 1$ dm; $\alpha_D = + 0,115^\circ$; $[\alpha]_D = + 2,38^\circ$.

Zürich, Chemisches Laboratorium der Universität.

Oxydationen mit Fluor IV. Qualitative und quantitative Verfolgung der Einwirkung von Fluor auf Lösungen von Bisulfaten und Sulfaten

von Fr. Fichter und Karl Humpert¹⁾.

(13. V. 26.)

1. Qualitative Beobachtungen.

Die mit Fluor behandelten Lösungen von Kaliumbisulfat und Ammoniumbisulfat, sowie solche von Kaliumsulfat und Ammoniumsulfat²⁾ entwickeln reichlich ozonisierten Sauerstoff, der sich in grossen Blasen an der Wand des paraffinierten Glasgefässes zeigt, und besitzen in frischem Zustand eine auffallende Oxydationskraft.

a) Aus 0,5-n. Kaliumjodidlösung wird augenblicklich und reichlich Jod ausgeschieden; nach der Entfärbung der Lösung durch Natriumthiosulfat beginnt die Jodausscheidung von neuem und wird beim Stehen, rascher beim Erwärmen immer stärker. Diese Reaktionen gleichen völlig denen einer Mischung von Sulfomonopersäure und Perschwefelsäure.

b) Aus Silbernitrat fällt sofort schwarzes Silberperoxyd, das nach einigen Stunden wieder verschwindet. Die Bildung von Silberperoxyd ist eine bekannte Reaktion der Persulfate.

¹⁾ Vgl. Helv. **6**, 640 (1923); **9**, 467, 521 (1926).

²⁾ Infolge der Bildung von Fluorwasserstoff bei der Einwirkung von Fluor auf Wasser und durch Fluorwasserstoff, der mit dem Fluor aus der Bifluoridschmelze entweicht, werden neutrale Sulfatlösungen sofort sauer, wobei allerdings die Konzentration der H-Ionen weniger hoch steigt als in Bisulfatlösungen.

c) Manganochlorid gibt beim Erwärmen Braunstein; auch dies ist für Persulfate charakteristisch.

d) Gibt man zu einer frisch fluorierten Lösung wenig einer verdünnten Manganosulfatlösung, so stellt sich schon in der Kälte eine je nach dem Grade der Oxydation durch Fluor mehr oder weniger intensive Violettfärbung ein; es handelt sich um Übermangansäure, wie unten nachgewiesen wird. Persulfate sind bekanntlich bei Gegenwart von Silbersalzen (infolge der katalytischen Wirkungen des Silberperoxyds) imstande, Manganosalz in saurer Lösung zu Permangansäure zu oxydieren¹⁾; um diese Reaktion kann es sich bei den fluorierten Lösungen nicht handeln²⁾. *A. Travers*³⁾ hat kürzlich nachgewiesen, dass Persulfate auch bei Gegenwart von Flußsäure die Fähigkeit erlangen, Manganosalz zu Permangansäure zu oxydieren. Es beruht dies auf einem Einfluss der Fluor-ionen auf die Manganionen und hängt mit der Beständigkeit des Manganifluorids zusammen, da Manganisalze die notwendige Vorstufe zur Permangansäure bilden. Sulfomonopersäure vermag Manganosalze nicht zu Permangansäure zu oxydieren, da sie in saurer Lösung stets durch Hydrolyse Hydroperoxyd bildet, das die Permangansäure zerstört. Reaktion d) steht also in einem gewissen Widerspruch zu Reaktion a).

e) Aus Kaliumbromidlösung wird augenblicklich Brom frei; Persulfate reagieren langsam, Sulfomonopersäure rasch im gleichen Sinne.

f) Verdünnte Chromalaunlösungen werden ziemlich schnell zu Chromtrioxyd oxydiert. Nach *Hugh Marshall*⁴⁾ sind dazu Persulfate imstande, rasch aber nur bei Gegenwart von Silber-ion.

g) Eine konzentrierte Natriumacetatlösung reagiert stürmisch unter Entwicklung von Kohlendioxyd und unter Entweichen von Sauerstoff. *M. A. Gordon*⁵⁾ hat Acetate mit Persulfaten in der Wärme oxydieren können, aber nicht in der Kälte. Nach *A. v. Baeyer*⁶⁾ ist eine Mischung von Sulfomonopersäure und Kaliumpermanganat das stärkste Oxydationsmittel. Ein Versuch mit diesem ergab in der Tat ebenfalls eine Oxydation des Acetats, doch verlief sie weit weniger heftig, während sie mit Perschwefelsäure oder mit *Caro'scher Säure* allein unter den gleichen Umständen nicht gelang.

Von diesen Reaktionen ist die in der Kälte schon eintretende Oxydation von Manganosalz zu Permanganat speziell charakteristisch. Der Träger dieser Reaktion ist aber sehr vergänglich. Unter Entwicklung von ozonisiertem Sauerstoff geht im Verlauf einiger Stunden

¹⁾ *Hugh Marshall*, Ch. N. **83**, 76 (1901); *Harry E. Walters*, Ch. N. **84**, 239 (1901); *John V. R. Stehmann*, Am. Soc. **24**, 1204 (1902); *H. Proctor Smith*, Ch. N. **90**, 237 (1904); vgl. auch *Jean Vernay*, Chimie et Industrie **11**, 1093 (1924).

²⁾ Der Verdacht, Kupferverbindungen (durch Angriff der kupfernen Zuleitungsrohren in die Lösung gelangend) hätten hier die Rolle des Oxydations-Katalysators übernommen, bestätigte sich nicht.

³⁾ Bl. [4] **37**, 456—71 (1925).

⁵⁾ J. phys. Chem. **18**, 55 (1914).

⁴⁾ Ch. N. **83**, 76 (1901).

⁶⁾ B. **33**, 2496 (1900).

die Fähigkeit zur Bildung von Permangansäure verloren, und zu gleicher Zeit verliert die Lösung auch die Fähigkeit zu den Reaktionen f) und g).

Dass es sich bei der Violettfärbung tatsächlich um Permangansäure und nicht um Manganisalze handelt, lässt sich durch Beobachtung des Absorptionsspektrums erkennen. Je nach der Natur des Anions sind die oft komplexen Manganisalze in Lösung rot bis violett gefärbt; so kann man beispielsweise aus Kalium-manganifluorid $K_2[MnF_5]$ durch Auflösen in konz. Schwefelsäure und vorsichtiges Verdünnen mit Wasser Lösungen herstellen, deren Farbe von der einer Permanganatlösung mit bloßem Auge kaum unterschieden werden kann. Ähnliche Farbtöne lassen sich mit Manganiphosphat, Mangansulfat oder Manganioxalat erzielen. Aber mit dem Spektroskop gelingt es augenblicklich, solche Lösungen von denen der Permangansäure zu unterscheiden, weil letztere bei geeigneter Verdünnung stets die charakteristischen fünf Absorptionsbanden zeigt, während Manganisalze eine gleichmässige Verdunklung des Gesichtsfeldes aufweisen¹⁾.

Wir haben viele Vergleichsversuche angestellt, um herauszubekommen, ob die in unsern Lösungen vorliegenden Mischungen von Persulfat und Fluorwasserstoff ähnlich wie bei *A. Travers* die Bildung von Permangansäure veranlassen. Nach *Travers* entwickeln Lösungen von Persulfat, wenn man sie mit Flußsäure ansäuert, in der Hitze besonders reichlich Ozon, und dieses Ozon ist das Agens, das die Oxydation von Manganosalz zu Permangansäure bewirkt²⁾. *Travers* fand ferner, dass eine allzu grosse Konzentration an Flußsäure, z. B. 15% = 7,5-n., der Bildung der Permangansäure wieder abträglich ist, insofern die Hydrolyse des Persulfats einsetzt, die entstehende Sulfomonopersäure Hydroperoxyd bildet, und so die Permangansäure reduziert wird. Er fand endlich, dass die Mischung von Persulfat und Flußsäure, die er gewöhnlich bei 100° verwendet, zur Bildung von Permangansäure auch in der Kälte, wenngleich viel langsamer befähigt ist³⁾. Alle Vergleichsversuche erwecken uns den Eindruck, dass die Reaktion mit frisch fluorierten Lösungen bei Zimmertemperatur ausserordentlich viel rascher als mit den nach *Travers* hergestellten Mischungen von Ammonium-persulfat und Flußsäure verläuft. — Einen Einfluss von Fluorsulfonsäure auf die Fähigkeit der Persulfate zur Bildung von Permangansäure konnten wir nicht finden. Dagegen scheint Kalium-fluorsulfonat die Hydrolyse der *Caro'schen* Säure

¹⁾ Vgl. *M. Sem*, Z. El. Ch. **21**, 427 (1915); andererseits betonen *Julius Meyer*, Z. anorg. Ch. **81**, 385 (1913), Z. El. Ch. **22**, 201 (1916), und *Julius Meyer* und *Walter Jaeschke*, Z. physikal. Ch. **83**, 281 (1913), die Ähnlichkeit der Abs.-spektren der verschiedenen Valenzstufen des Mangans.

²⁾ Die Oxydation gelingt in der Tat leicht durch Einleiten von Ozon in 50 cm³ einer auf 0° abgekühlten 6,81-proz. Flußsäure, der eine 4 mgr Mn entsprechende Manganosalzlösung zugesetzt war.

³⁾ Wir haben uns vergebens bemüht, diesen Versuch nachzumachen, er wollte uns in der Kälte nicht gelingen.

zu verlangsamen. Wenn man annähme, dass in den mit Fluor behandelten Lösungen die Zersetzung des Persulfats durch die Flußsäure die Oxydation von Manganion zu Permanganat-ion auslöse, so wäre die im nächsten Abschnitt belegte Vermehrung des Persulfatgehaltes auf Kosten der ozonentwickelnden Substanz beim Stehen der fluorierten Lösungen auffallend.

Wir haben uns darum die Frage vorgelegt, ob die beobachtete Oxydationswirkung vielleicht auf eine unbekannte, hochoxydierte Verbindung¹⁾ zurückzuführen sei, und versuchten diese in ähnlicher Weise zu fassen, wie es *A. v. Baeyer* und *V. Villiger*²⁾ mit der Sulfomonopersäure getan haben. Wir fällten darum eine fluorierte Lösung mit Monobariumphosphat $\text{Ba}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$. Aber trotz sorgfältigster Eiskühlung während des Versuchs ging die Oxydationskraft dabei völlig verloren.

Die Gesamtheit der qualitativen Beobachtungen lässt sich dahin zusammenfassen, dass die mit Fluor behandelten Sulfat- und Bisulfatlösungen ausser den Persulfaten vielleicht Sulfomonopersäure, vielleicht ein anderes vergängliches Oxydationsmittel enthalten, und dass sie darum wenigstens im frischen Zustand die auffallendsten Oxydationsreaktionen der wirksamsten Peroxyde und Persäuren besonders rasch und in besonders hohem Grade zeigen.

2. Quantitative Bestimmungen.

a. Analyse fluorierter Bisulfat- und Sulfatlösungen.

Unter den oben geschilderten Umständen konnte es nicht gelingen, die Bestimmungen der Oxydationskraft in zuverlässiger Weise zu deuten; wir haben dies vorläufig, aber mit viel Willkür, folgendermassen versucht.

Die Bisulfatlösungen verschiedener Konzentrationen wurden in einem geräumigen, mit Eis von aussen gekühlten Platintiegel mit Fluor behandelt. Nach beendeter Oxydation wird unter stetiger äusserer Kühlung in paraffinierten Erlenmeyerkolben mit eiskaltem destilliertem Wasser auf 200 cm^3 verdünnt und zur Titration je 20 cm^3 verwendet. Setzt man nun Kaliumjodid sofort (2—3 Minuten nach beendeter Fluorbehandlung) zu, so erhält man augenblicklich eine Jodausscheidung, die von Sulfomonopersäure, gelöstem Ozon und dem vergänglichen Oxydationsmittel (V. O.) herrührt. Nach raschem Weg-

¹⁾ Um das von *W. Traube*, *B.* **46**, 2522 (1913) entdeckte Per-pyrosulfat, $\text{K}_4\text{S}_4\text{O}_{14}$, kann es sich kaum handeln, da jenes Salz wohl mit Wasser ozonisierten Sauerstoff entwickelt, beim langsamen Zerfliessen aber Persulfat und viel Hydroperoxyd gibt.

²⁾ *B.* **34**, 853 (1901). Wir können es nicht unterlassen, darauf hinzuweisen, dass vielleicht *Baeyer* und *Villiger* bei diesem Versuch gar nicht, wie sie glaubten, Sulfomonopersäure isoliert haben, sondern vermutlich durch Umsetzung des Bariumphosphats mit Sulfomonopersäure die damals noch unbekannte, erst 1910 von *J. Schmidlin* und *Max Massini*, *B.* **43**, 1162 (1910), entdeckte Phosphomonopersäure, wodurch sich die auffallende Beständigkeit der erhaltenen Lösung erklären würde.

titrieren dieser ersten Jodausscheidung färbt sich die Lösung unverzüglich wieder, und nach dem Stehen über Nacht kann man das nachträglich ausgeschiedene, dem Persulfat entsprechende Jod titrieren ($\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$ I). Lässt man nach der Verdünnung mit Eiswasser die Lösung 3—5 Stunden stehen, so ist der Ozongeruch verschwunden, aber trotzdem wird durch Kaliumjodidlösung immer noch sofort Jod freigemacht; diese Jodmenge haben wir willkürlich als Sulfomonopersäure in Rechnung gestellt, von der Gesamtmenge des unmittelbar freigemachten Jodes abgezogen, und dadurch die Summe von gelöstem Ozon und vergänglichem Oxydationsmittel festgestellt. Titriert man nun auch bei diesen Versuchen nach 12-stündigem Stehen die nachträgliche, dem Persulfat entsprechende Jodmenge ($\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$ II), so findet man fast stets mehr als im ersten Versuch. Das Persulfat hat sich also beim Stehen unter Zersetzung des vergänglichen Oxydationsmittels vermehrt, was noch durch besondere Messungen festgestellt wurde. Bei unserer Analysenmethode wird naturgemäss stets zu viel von den sofort Jod ausscheidenden Stoffen und zu wenig Perschwefelsäure gefunden. *R. Wolfenstein* und *V. Makow*¹⁾ haben deshalb vorgeschlagen, die klassische Methode *v. Baeyer's* so zu modifizieren, dass durch einen Überschuss von Natriumacetat die Wasserstoff-ionen-Konzentration herabgesetzt und so die Hydrolyse der Persulfate vermieden wird. Das Verfahren ist in unserem Falle nicht anwendbar, weil das vergängliche Oxydationsmittel mit dem Natriumacetat stürmisch reagiert. Nachher lässt sich aber noch immer eine augenblickliche Ausscheidung mit Kaliumjodid feststellen, was für das Vorhandensein von Sulfomonopersäure spricht.

Eine weitere Portion der fluorierten Lösung wurde verwendet zur gravimetrischen Bestimmung des vorhandenen Fluorsulfonat-Ions in Form von Nitron-fluorsulfonat; diese Fällung muss rasch geschehen, weil die Fluorsulfonsäure beim Stehen der sauren Lösung allmählich gespalten wird. Um die Fällung der Nitron-fluorsulfonats durchführen zu können, muss aber das Persulfat, das mit Nitronreagens Trübungen bis flockige amorphe Fällungen gibt, zuerst reduziert werden; dazu hat sich Ferrosulfat bewährt. Das Gewicht des gefundenen Nitron-fluorsulfonats wurde korrigiert entsprechend seiner Löslichkeit und dem Fällungsvolumen.

Wir haben dann fernerhin versucht, durch acidimetrische Titration zu erfahren, wieviel freie Flußsäure die mit Fluor behandelten Lösungen enthalten. Dies böte einen Anhaltspunkt zur Beurteilung der Menge des Fluorgases, das einfach mit dem Wasser der Lösung unter Entwicklung von ozonisiertem Sauerstoff reagiert hat, ohne die Sulfate anzupacken. Einwandreie wären aber solche Bestimmungen nur, wenn das Fluorgas frei von Flußsäure wäre; diese Bedingung ist beim ameri-

¹⁾ B. 56, 1768 (1923).

kanischen Verfahren nicht erfüllt¹⁾, wir geben darum unsere Zahlen nicht wieder²⁾).

Die unten folgende Tabelle I umschliesst die Resultate einer Serie von Versuchen; wir geben darin direkt die cm^3 0,1-n. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ an, welche auf 50 cm^3 der fluorierten Lösung umgerechnet sind. Die Fluorsulfonsäure ist in gr angegeben und ebenfalls auf das ganze Volumen umgerechnet.

Tabelle I.

A. NH_4HSO_4

Versuchs-Nr.	1	2	3	4
Konzentrat.	153,2 gr/Lit. 1,33 mol.	696,8 gr/Lit. 6,05 mol.	696,8 gr/Lit. 6,05 mol.	696,8 gr/Lit. 6,05 mol.
Dauer der Fluorbehandl.	2 h	2 h	4 h	5 h
Kühlung	Eis	Eis	Eis	Eis
$\text{O}_3 + \text{V. O.}$	71,75	271,40	37,00	494,20
H_2SO_5	35,00	—	33,00	—
$\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$ I	2,25	331,70	492,10	692,70
$\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$ II	8,10	398,40	495,20	742,30
HSO_3F	0,1937 gr	1,153 gr	0,8776 gr	1,5180 gr

B. KHSO_4

Versuchs-Nr.	5	6	7	8	9
Konzentrat.	50 gr/Lit. 0,367-m.	60 gr/Lit. 0,4405-m.	77,28 gr/Lit. 0,567-m.	388,6 gr/Lit. 2,854-m.	388,6 gr/Lit. 2,854-m.
Dauer der Fluorbehandl.	2 h	2 h	4 h	3 h	3 h ³⁾
Kühlung	Eis	Eis	Eis	Eis	Eis
$\text{O}_3 + \text{V. O.}$	29,25	31,65	28,55	316,40	178,70
H_2SO_5	47,90	42,40	7,20	5,90	—
$\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$ I	9,00	7,40	20,60	73,80	155,60
$\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$ II	7,55	2,30	21,40	87,60	188,70
HSO_3F	0,1967 gr	0,4624 gr	0,4624 gr	1,462 gr	0,7721 gr

¹⁾ Vgl. die Bemerkung von *F. C. Malhers*, Tr. Am. Elektrochem. Soc. **36**, 209 (1919): „The sharp irritating odour is due to hydrofluoric acid, which is constantly being lost from the bath“.

²⁾ Störend wirkt bei den acidimetrischen Bestimmungen auch die infolge Hydrolyse der Fluorsulfonsäure in der sauren Lösung eintretende Vermehrung des Säuretitre's, Traube (B. 46, 2525 (1913)); es sei nur soviel von der acidimetrischen Titration mitgeteilt, dass die Menge der freien Säure in einzelnen Fällen (Vers. 7) 242,15 cm^3 n. NaOH auf 50 cm^3 Lösung erreichte; ihre Konzentration war damit 4,8-n., blieb also noch weit unter 7,5 n., der von *Travers* angegebenen Grenze.

³⁾ $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ krystallisiert aus!

C. $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$

Versuchs-Nr.	10	11	12	13	14
Konzentrat.	120 gr/Lit. 0,908-m.	180 gr/Lit. 1,36-m.	180 gr/Lit. 1,36-m.	197,7 gr/Lit. 1,49-m.	220 gr/Lit. 1,66-m.
Kühlung	Eis	Eis	Eis	Eis	Eis
Dauer der Fluorbehandl.	2 h	2 h	1½ h	2 h	2 h
O ₃ + V. O.	90,10	131,55	43,87	195,65	148,25
H ₂ SO ₅	49,05	12,07	17,90	5,20	16,17
H ₂ S ₂ O ₈ I	1,70	13,38	2,55	34,95	5,25
H ₂ S ₂ O ₈ II	3,30	13,65	5,13	40,15	16,62
HSO ₃ F	0,4237 gr	nicht best.	nicht best.	0,9780 gr	0,6156 gr

D. K₂SO₄

Versuchs-Nr.	15	16
Konzentrat.	81 gr/Lit. 0,465-m.	81 gr/Lit. 0,465-m.
Kühlung	Wasser	Eis ¹⁾
O ₃ + V. O.	6,92	33,20
H ₂ SO ₅	—	0,50
H ₂ S ₂ O ₈ I	10,00	1,25
H ₂ S ₂ O ₈ II	11,00	1,40
HSO ₃ F	nicht best.	0,1237 gr

So unvollkommen diese Analysen auch sind — steckt doch in ihnen, ganz abgesehen von der Willkür in der Auslegung und Zuteilung der Oxydationswerte, die durch das oft unregelmässige²⁾ und launische³⁾ Funktionieren des Fluorapparates bedingte Ungleichmässigkeit — so lassen sie doch einige Schlüsse über den Verlauf der Reaktion zu:

a) die Ausbeute an Oxydationsmitteln ist umso besser, je konzentrierter die Lösung gewählt wird;

β) die Ausbeute an Oxydationsmitteln ist umso besser, je niedriger die Temperatur liegt. Diese zweite Bedingung durchkreuzt sich mit der ersten, insofern durch die tiefe Temperatur die Löslichkeit der Salze vermindert wird. Darum ergibt das leichtest lösliche der von uns untersuchten Salze, $\text{NH}_4 \cdot \text{HSO}_4$, die besten Ausbeuten an Oxydationsmitteln;

¹⁾ Ein Teil des Kaliumsulfats krystallisierte aus.

²⁾ Unregelmässig in dem Sinne, dass trotz konstanter Elektrolysierstromstärke das entwickelte Gas durch Fluorwasserstoff und durch Kohlenstofftetrafluorid in wechselnden Mengen verunreinigt ist, wie z. B. das verschiedene Ergebnis der äusserlich gleichen Versuche 8 und 9 zeigt. Das uns ursprünglich vorschwebende Ziel, die angewandte Fluormenge zu messen, liess sich noch nicht erreichen.

³⁾ Indem durch Polarisierung oder durch Störungen wie Kurzschluss u. dgl. gelegentlich Unterbrechungen eintreten.

γ) die Ausbeute am wirksamsten Oxydationsmittel ($O_3 + V. O.$) ist relativ umso höher, je kürzer die Einwirkungsdauer ist, weil es beim Stehen sich teilweise gänzlich zersetzt, teilweise in Persulfat umwandelt;

δ) die relative Ausbeute an $O_3 + V. O.$ ist in den verdünnten Lösungen der neutralen Sulfate höher als in den konzentrierten der sauren;

ε) die relative Ausbeute an Sulfomonopersäure (vorausgesetzt, dass es sich wirklich um diese Säure handelt) ist umso grösser, je verdünnter die Lösung;

ζ) die Menge der Fluorsulfonsäure dagegen steigt mit der Konzentration der Lösungen. Einen Zusammenhang zwischen der Fluorsulfonsäure und den peroxydierten Säuren haben wir nicht gefunden¹⁾.

b. Messung des freien Ozons in fluorierten Sulfatlösungen.

Die Oxydation von Manganosulfat zu Permangansäure lässt sich in flußsaurer Lösung durch Ozon bewerkstelligen²⁾.

Wir haben uns deshalb die Frage vorgelegt, ob die beobachteten Oxydationswirkungen vielleicht auf das Vorliegen einer übersättigten Ozonlösung zurückzuführen sind. Die Löslichkeit des Ozons in Wasser ist aber gering, nach *Ladenburg*³⁾ $10 \text{ cm}^3 O_3$ im Liter = $0,0214 \text{ gr } O_3$ entsprechend $8,92 \text{ cm}^3$ 0,1-n. $Na_2S_2O_3$. Um die Löslichkeit in Kaliumbisulfatlösung kennen zu lernen, wurden 100 cm^3 einer 2,854-molaren $KHSO_4$ -Lösung ($388,6 \text{ gr/Lit.}$) bei 0° 6 Stunden lang mit ozonisiertem Sauerstoff behandelt und titriert; 20 cm^3 verbrauchten $0,21 \text{ cm}^3$ 0,1-n. $Na_2S_2O_3$, 1000 cm^3 also $10,5 \text{ cm}^3$ 0,1-n. $Na_2S_2O_3$, was zu einer ganz ähnlichen Löslichkeit von $11,76 \text{ cm}^3 O_3$ im Liter führt. Eine 3 Stunden lang bei 0° fluorierte Kaliumbisulfatlösung derselben Konzentration erreichte aber im Versuch 9 bei der Titration von 50 cm^3 einen Verbrauch von $178,7 \text{ cm}^3$ 0,1-n. $Na_2S_2O_3$ für das vergängliche Oxydationsmittel, oder umgerechnet auf 1 Liter 3574 cm^3 0,1-n. $Na_2S_2O_3$, d. h. also das 350-fache dessen, was durch gelöstes Ozon erklärt werden könnte, man müsste schon eine ausserordentlich grosse Übersättigung annehmen. Ordnet man den Versuch so an, dass das tatsächlich vorhandene gelöste Ozon durch 3-stündiges Durchsaugen eines Luftstromes aus der fluorierten Lösung (im Platintiegel) in vorgelegte Kaliumjodidlösung gelangt, so erhält man einen Verbrauch an 0,1-n. $Na_2S_2O_3$, der im höchsten Fall⁴⁾ (von sechs Versuchen) $1,30 \text{ cm}^3$ aus

¹⁾ Vgl. Oxydationen mit Fluor III, Schluss.

²⁾ Vgl. Fussnote 2 auf S. 604.

³⁾ B. 31, 2510 (1898); von älteren Bestimmungen sei abgesehen. *Franz Fischer* und *Hans Tropsch* nehmen, B. 50, 766 (1917), bei 18° $0,98 \text{ gr } O_3$ im Liter an, im Gleichgewicht mit 100-proz. Ozon. Dieser Wert, obschon 50 mal so hoch als der obige, reicht aber auch noch nicht, um den Oxydationswert ausschliesslich dem gelösten Ozon zuzuschreiben.

⁴⁾ $KHSO_4$, 2,3-mol., $4\frac{3}{4}$ Stunden lang bei Eiskühlung mit Fluor behandelt, das durch Passieren eines Waschgefässes mit Kaliumfluorid gereinigt war.

50 cm³ Lösung entsprach (neben 212,2 cm⁵ 0,1-n. Na₂S₂O₃ für das vergängliche Oxydationsmittel). Die gelöste Ozonmenge verbrauchte hier 26 cm³ 0,1-n. Na₂S₂O₃ auf 1 Liter, es lag also eine etwas mehr als doppelte Übersättigung vor; das vergängliche Oxydationsmittel aber macht das 164-fache vom gelösten austreibbaren Ozon aus.

Von den Titrationswerten unter O₃ + V. O. der Tabelle I entfällt also nur der kleinste Teil auf frei vorhandenes Ozon.

c. Messungen über die Veränderung fluorierter Bisulfatlösungen beim Stehen.

Aus der Tabelle I geht hervor, dass die Menge der Persulfate in den fluorierten Lösungen sich beim Stehen vermehrt, während O₃ + V. O. verschwindet. Diese Tatsache kommt noch deutlicher zum Ausdruck bei Tabelle II, wo die Änderung in gemessenen Zeiträumen bei Zimmertemperatur durch Titration verfolgt wurde. Die angewandte Lösung von Ammoniumbisulfat enthielt 395,0 gr/Liter oder war 3,43-mol., die Fluorbehandlung dauerte 30 Minuten, unter Eiskühlung; die Tabelle enthält die cm³ 0,1-n. Na₂S₂O₃ bezogen auf 50 cm³ der Lösung. Versuch 6 weicht völlig ab; er wurde bis -5° aufbewahrt und enthielt darum auch nach 40 Min. noch sehr viel O₃ + V. O.

Tabelle II.

Versuchs-Nr. . . .	1	2	3	4	5	6
Zeit nach der Fluorierung (Min.) . .	0	10	25	55	65	40
Direkt ausgeschied. Jod (cm ³ 0,1-n. Na ₂ S ₂ O ₃)	39,05	36,15	17,25	14,45	10,75	43,60
nach 24 ^h ausgesch. Jod	0,60	2,25	6,00	6,95	8,00	1,40
Summe	39,65	38,40	23,25	21,40	18,75	45,00

Aus diesen Messungen lässt sich folgern, dass für die Erhöhung der Ausbeute an Persulfat eine nicht allzu wirksame Kühlung während des Fluoreinleitens vorteilhaft ist. In der Tat haben wir bei der Darstellung von kryst. Kaliumpersulfat¹⁾ und kryst. Ammoniumpersulfat²⁾ die beim Einleiten des Fluorgases sich entwickelnde Wärme nicht abgeleitet. Ein derartiger Versuch (No. 23) ergab z. B. mit einer 4,26-mol. Lösung von Ammoniumsulfat nach zweistündiger Fluorbehandlung, wobei die Temperatur auf 39° stieg, keine direkt Jod abscheidende Substanz, aber einen Verbrauch von 224,5 cm³ 0,1-n. Na₂S₂O₃ (auf 50 cm³ Lösung) für Ammoniumpersulfat, während bei der acidimetrischen Titration der entstandenen Flußsäure 162,25 cm³ n. NaOH

¹⁾ Helv. 6, 640 (1923).

²⁾ Oxyd. mit Fluor II, Helv. 9, 467 (1926).

verbraucht wurden. Durch direkte Erwärmung der Lösung auf 50° liess sich in 2¹/₂-stündiger Fluorierung (Vers. 24) sogar eine Persulfatbildung entsprechend 510,0 cm³ 0,1-n. Na₂S₂O₃ erzielen¹⁾. Bei den Bisulfatlösungen bewirkt die Anwendung solcher höherer Temperaturen eine unerwünschte Steigerung der Sulfomonopersäurebildung.

d. Messungen über die Reaktion von Fluor auf Wasser.

Da wir stets mit wässrigen Lösungen von Salzen gearbeitet haben, untersuchten wir auch die Einwirkung von Fluorgas auf Wasser unter ähnlichen Bedingungen, um zu ermitteln, ob eine Kollision zwischen den Reaktionen mit dem Salz und denen mit dem Lösungsmittel stattfindet. Während indessen die Behandlung von Bisulfatlösungen mit Fluor zur Bildung von Persulfat unter lebhafter Entwicklung von ozonisiertem Sauerstoff führt und nie Hydroperoxyd entsteht, liefert Fluor mit reinem Wasser im wesentlichen Hydroperoxyd unter nur geringer Gasentwicklung; der Geruch nach Ozon tritt erst etwa nach einer halben Stunde und nur schwach auf. Einige Messungen sind in Tabelle III vereinigt.

Tabelle III.

Versuchs-Nr.	1	2	3
Volumen	50 cm ³	50 cm ³	50 cm ³
Dauer	20 Min.	40 Min.	60 Min.
Kühlung	Wasser	Wasser	Eis
H ₂ O ₂ (cm ³ 0,1-n. Na ₂ S ₂ O ₃) .	86,51 cm ³	106,2 cm ³	71,46 cm ³
Fluorverbrauch	0,1643 gr	0,2018 gr	0,1359 gr
HF (cm ³ n. NaOH) ²⁾	11,70	18,22	9,16
Gesamter Fluorverbrauch	0,3866	0,5480	0,3099
Auf H ₂ O ₂ kommen	42,5%	36,8%	43,9%
Auf HF + O ₂ kommen	57,5%	63,2%	56,1%
An H ₂ O ₂ ist die Lösung	0,29-proz.	0,36-proz.	0,24-proz.

Versuch 3 fällt heraus, insofern wegen schlechterem Gang der Fluorentwicklung im ganzen trotz der längeren Zeitdauer weniger Fluor eingeleitet wurde. Extrapoliert man auf die normal verlaufenden Versuche, so lässt sich ein günstiger Einfluss der Eiskühlung auf die Hydroperoxydbildung erkennen.

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, April 1926.

¹⁾ Über 50° tritt lebhafte Sauerstoffentwicklung ein.

²⁾ Setzt sich zusammen 1. aus der dem H₂O₂ entsprechenden HF-menge; 2. der bei der Einwirkung von Fluor auf Wasser unter Sauerstoffentwicklung erzeugten HF-menge; 3. dem mit dem Fluorgas unabsichtlich mit eingeführten HF-menge; darum ist die Zahlenangabe der vorletzten Zeile nicht wirklich richtig.

Sur l'isomaltose

par Alfred Georg et Amé Pictet.

(17. V. 26.)

En soumettant la *dilévoglucosane*¹⁾ à l'hydrolyse au moyen de l'acide chlorhydrique concentré, nous avons obtenu un disaccharide réducteur, dont l'osazone nous a paru être identique à celle de l'*isomaltose*. Nous avons été amenés ainsi à nous occuper de ce sucre. C'est, on le sait, un de ceux qui ont été jusqu'ici les moins bien caractérisés; dans la littérature qui le concerne règne une extrême confusion; on y trouve son nom appliqué à des substances qui sont certainement différentes, tandis qu'inversement il a reçu lui-même diverses dénominations. On a même été jusqu'à nier son individualité chimique et à le regarder comme n'étant qu'un mélange d'autres sucres.

Il nous a semblé utile, dans ces conditions, non seulement de chercher à préparer l'isomaltose vrai à l'état de pureté, afin d'en mieux fixer les caractères, mais aussi de procéder à une révision critique des données contradictoires de la littérature. L'un de nous s'est livré à ce dernier travail et s'est efforcé de le rendre aussi complet et impartial que possible. Les détails de cette étude ont été publiés ailleurs²⁾, et ne sauraient trouver place dans le présent article. Nous nous bornerons à en reproduire les conclusions:

Il y a au moins trois, peut-être même quatre disaccharides qui ont été désignés jusqu'ici sous le nom d'isomaltose. Ce sont:

1. Le disaccharide qui forme le constituant essentiel des produits de condensation du glucose sous l'influence des acides, et qui a été décrit sous les noms d'isomaltose de *Fischer*, de *Ost*, de *Scheibler* et *Mittelmeier*, ainsi que sous celui de *gallisine*. Ces substances ne diffèrent entre elles que par la nature et la quantité des produits secondaires qui accompagnent le constituant principal. Celui-ci devra, selon nous, porter désormais seul le nom d'*isomaltose*, qui lui a été donné par *Emil Fischer*.

2. Le disaccharide qui prend naissance, à côté du maltose, par l'action de la maltase sur les solutions concentrées de glucose. Considéré comme identique à l'isomaltose par *Emmerling* et par *Armstrong*, il en a été reconnu différent par *Croft Hill*³⁾, qui l'a appelé *révertose*. Nous proposons de lui conserver ce nom.

¹⁾ *Pictet et Ross*, Helv. **5**, 876 (1922).

²⁾ *A. Georg*, Thèse de doctorat. Genève 1926.

³⁾ Soc. **83**, 578 (1903).

3. Le disaccharide qui se forme, à côté du maltose, dans l'hydrolyse ménagée de l'amidon (*Lintner*), du glycogène (*Külz et Vogel*) et des dextrines qui dérivent de ces polysaccharides (*Syniewski*). Son existence comme individu chimique a été fortement mise en doute, et beaucoup de savants le considèrent comme étant un mélange de maltose et de dextrines. Les travaux récents de *Ling et Nanji*¹⁾ tendent cependant à prouver qu'il s'agit bien d'un disaccharide distinct. Le nom de *dextrinose*, proposé par *Syniewski*²⁾, devrait lui être réservé.

Les disaccharides trouvés dans la bière, le malt ou le miel, ainsi que dans le foie, les muscles et le sang, et regardés par *Lintner*, *Röhmann*, *Pavy* et *Siau*, etc. comme étant de l'isomaltose, semblent être identiques à ce dextrinose. Il en est probablement de même de celui que *Baisch* et *Lemaire* ont retiré de l'urine.

Le tableau suivant met en regard les unes des autres les propriétés les mieux établies de ces trois disaccharides. Les chiffres de la première colonne sont ceux que nous avons observés nous-mêmes sur l'isomaltose purifié qui fait l'objet du présent travail.

	Isomaltose	Révertose	Dextrinose
Structure	amorphe	crystalline	amorphe
Saveur	peu sucrée	sucrée	très sucrée
$[\alpha]_D$	+ 98,4°	+ 91,5°	+ 141°
Pouvoir réducteur (glucose = 100)	42,5	69	49—52
Point de fusion de l'osazone . . .	160°	174°	153°
Pouvoir rotatoire de l'osazone . .	23,1°	voisin de 0°	55°?

Quant à l'identité présumée de l'isomaltose avec le gentiobiose, qui a fait l'objet d'une récente publication de *H. Berlin*³⁾, nous ne croyons pas devoir nous y arrêter. *Berlin* base son affirmation sur le fait que, après avoir préparé l'isomaltose selon le procédé de *Emil Fischer* et acétylé le produit brut, il en a retiré un corps cristallisé, qu'il a pu identifier, avec le β -octacétyl-gentiobiose. Il ajoute, il est vrai, que la quantité de ce composé ne dépasse pas le 2% de celle du glucose mis en œuvre.

Nous ne pouvons que reconnaître la parfaite exactitude de l'observation de *Berlin*, car nous l'avons faite avant lui⁴⁾, et dans les mêmes conditions. Mais nous avons poussé notre investigation un peu plus loin que lui, et après avoir isolé du produit acétylé les 2 à 3% d'acétyl-gentiobiose cristallisé, nous avons examiné les 97% restants, et nous avons reconnu, ainsi qu'on le verra plus loin, qu'ils étaient formés

¹⁾ Soc. **123**, 2666 (1923); **127**, 629, 636 (1925).

²⁾ A. **324**, 212 (1902).

³⁾ Am. Soc. **48**, 1107 (1926).

⁴⁾ C. r. **181**, 1035 (1925).

presque entièrement par l'acétate d'un autre sucre, lequel s'est montré identique en tous points à l'isomaltose. Notre conclusion, bien différente de celle de *Berlin*, est donc que dans la réaction de l'acide chlorhydrique sur le glucose, il se forme principalement de l'isomaltose, ainsi que l'ont trouvé *Emil Fischer* et d'autres après lui, mais aussi une petite quantité de son isomère, le gentiobiose.

PRÉPARATION DE L'ISOMALTOSE.

Nous l'avons effectuée en utilisant à la fois les indications de *Emil Fischer*¹⁾, *Armstrong*²⁾ et *von Friedrichs*³⁾.

100 gr. de glucose cristallisé sont dissous dans 400 gr. d'acide chlorhydrique pur de densité 1,20, et la solution mise pendant 3 jours à la glacière. Elle est ensuite neutralisée par le carbonate de plomb, et débarrassée par filtration de l'excès de carbonate et de la majeure partie du chlorure de plomb formé. La petite quantité de ce dernier sel restée en solution est éliminée par addition de carbonate d'argent et, après un nouveau filtrage, un peu d'argent resté dissous est précipité par le chlorure d'ammonium. La solution, dont le volume s'est élevé à 1 litre environ par suite du lavage des précipités, est alors additionnée de 10 gr. de levure fraîche et de quelques cm³ de la solution nutritive usuelle. On laisse la fermentation se poursuivre pendant 8 jours, à une température voisine de 35°. Le liquide, qui ne contient plus de glucose, est concentré à 100 cm³ environ, et on y ajoute successivement de l'alcool à 95%, puis de l'alcool absolu, et enfin de l'éther. On obtient ainsi une série de 6 précipités, dont le poids total est de 46 gr., et que nous avons examinés séparément.

Il est résulté de cet examen que tous ces précipités sont formés essentiellement d'isomaltose, mais qu'ils contiennent des impuretés de diverses sortes.

Les premiers précipités sont colorés en brun, probablement par des produits d'oxydation (réaction acide). On les en débarrasse par un traitement à l'alcool chaud à 80%, qui dissout bien l'isomaltose, mais non la majeure partie des produits d'oxydation. Le pouvoir rotatoire de la substance ainsi purifiée est +102°, son pouvoir réducteur, par rapport à celui du glucose = 100, est 30—31.

Les derniers précipités sont incolores et plus purs; on les redissout dans l'alcool méthylique, on précipite par l'éther et on sèche dans le vide à 70—80°. Leur pouvoir rotatoire est plus faible (97—99°), leur pouvoir réducteur en revanche plus fort (33—40).

Ces différences proviennent, ainsi que l'ont montré nos recherches ultérieures, de la présence, prépondérante dans les premiers précipités, d'une *dextrine* à pouvoir rotatoire plus élevé et à pouvoir réducteur plus faible que ceux de l'isomaltose.

¹⁾ B. 23, 3687 (1890).

²⁾ C. 1905, II. 1806.

³⁾ C. 1914, I. 763.

En outre, ainsi qu'il sera exposé plus loin, une petite quantité de *gentiobiose* se trouve mélangée aux divers précipités.

Une purification plus complète de l'isomaltose n'a pu être réalisée que par sa transformation en acétate (voir plus loin), suivie de saponification. C'est cet isomaltose ainsi régénéré qui nous a servi à en déterminer les principales propriétés.

PROPRIÉTÉS DE L'ISOMALTOSE.

L'isomaltose forme une poudre blanche, amorphe, hygroscopique et de saveur peu sucrée. Soumis à l'action progressive de la chaleur, il commence à suinter vers 130°, fond en une masse pâteuse à partir de 145°, et se décompose avec effervescence vers 170°.

Dans l'espoir de l'obtenir à l'état cristallisé, nous l'avons dissous dans peu d'eau et nous avons laissé la solution s'évaporer lentement, en couche mince, sur du chlorure de calcium. Il est resté un vernis vitreux qui, au bout de quelques semaines, a commencé à se transformer par places en une masse blanche, opaque et friable. Au bout de trois mois, toute la substance avait pris cette structure. Examinée rapidement au microscope, cette masse hygroscopique présentait une apparence cristalline. Toutefois, au microscope polarisant, elle s'est montrée parfaitement isotrope. Nous restons donc dans le doute à ce sujet.

Ce produit pseudo-cristallin ne représente cependant pas l'isomaltose lui-même, mais très probablement un hydrate avec une demi-molécule d'eau :

1,309 gr. subst. ont perdu par dessiccation sur le bain-marie 0,031 gr.

0,1630 gr. subst. ont perdu à 100° dans le vide 0,0048 gr.

Calculé pour $C_{12}H_{21}O_{11} \cdot \frac{1}{2} H_2O$	H_2O	2,63%
Trouvé	,,	2,43; 3,03%

Cet hydrate ne se dissocie pas sur le chlorure de calcium, ni même, semble-t-il, sur l'acide sulfurique, et très lentement sur l'anhydride phosphorique. Il n'est, en revanche, pas stable vis-à-vis de la chaleur, et un chauffage suffisamment prolongé à l'étuve à 105°, ou même sur le bain-marie, le dissocie entièrement. A 110° il y a déjà brunissement sensible.

L'isomaltose semble former aussi une combinaison avec 1 mol. d'alcool.

Analyse de l'isomaltose déshydraté :

0,1232 gr. subst. ont donné 0,1903 gr. CO_2 et 0,0731 gr. H_2O

Calculé pour $C_{12}H_{22}O_{11}$ C 42,09 H 6,48%

Trouvé ,, 42,14 ,, 6,64%

Cryoscopie: 0,5776 gr. subst., 14,34 gr. d'eau, abaiss. 0,22°;

Poids moléculaire calculé pour $C_{12}H_{22}O_{11}$ 342

trouvé 341

L'isomaltose est extrêmement soluble dans l'eau; il se dissout assez facilement dans l'alcool méthylique (environ 6 gr. dans 100 cm^3

à 20°) et dans l'alcool éthylique à 80%, peu dans l'alcool à 95%, et très peu dans l'alcool absolu (environ 0,5 gr. dans 100 cm³ à l'ébullition). Il se dissout encore dans l'acide acétique glacial (environ 3,5 gr. à 100° et 2,0 gr. à 20° dans 100 cm³) et dans la pyridine. Il est à peu près insoluble dans l'acétone et dans l'éther, qui le précipitent de ses solutions alcooliques ou acétiques.

Pouvoir rotatoire. — L'isomaltose présente le phénomène de la mutarotation :

1. $c = 5,103$ (solution aqueuse); $l = 1$
 après 10 minutes: $t = 23^\circ$ $\alpha = + 5,34^\circ$ $[\alpha]_D = + 104,6^\circ$
 après 24 heures: $t = 20^\circ$ $\alpha = + 5,09^\circ$ $[\alpha]_D = + 99,7^\circ$
2. $c = 9,26$; $l = 1$
 après 12 minutes: $t = 22^\circ$ $\alpha = + 9,14^\circ$ $[\alpha]_D = + 98,7^\circ$
 après 24 heures: $t = 22^\circ$ $\alpha = + 8,98^\circ$ $[\alpha]_D = + 97,0^\circ$
3. $c = 9,13$; $l = 1$
 après 10 minutes: $t = 23^\circ$ $\alpha = + 9,21^\circ$ $[\alpha]_D = + 100,9^\circ$
 après 24 heures: $t = 23^\circ$ $\alpha = + 8,98^\circ$ $[\alpha]_D = + 98,4^\circ$

Osazone. — Nous l'avons préparée en chauffant pendant trois quarts d'heure au bain-marie 1 gr. d'isomaltose avec 1,5 gr. de chlorhydrate de phénylhydrazine, 1,5 gr. d'acétate de soude et environ 5 cm³ d'eau. Elle cristallise par refroidissement de la solution; on la purifie par une ou deux cristallisations dans l'eau chaude et autant dans l'éther acétique.

0,0927 gr. subst. ont donné 0,1872 gr. CO₂ et 0,0533 gr. H₂O
 0,1060 gr. subst. ont donné 9,75 cm³ N₂ (19°, 740 mm.)
 0,00522 gr. subst. ont donné 0,485 cm³ N₂ (19°, 721 mm.)
 Calculé pour C₂₄H₃₂N₄O₉ C 55,36 H 6,20 N 10,77%
 Trouvé „ 55,09 „ 6,43 „ 10,47; 10,31%

Au point de vue de ses propriétés, nos observations concordent absolument avec celles de *E. Fischer* en ce qui concerne la forme cristalline, le brunissement pendant la dessiccation et la solubilité dans l'eau et dans l'acide acétique. Elles en diffèrent seulement par le point de fusion, que nous avons réussi à faire monter jusqu'à 160°, et par la valeur du pouvoir rotatoire, que, chose curieuse, nous avons trouvée beaucoup plus élevée :

$c = 1,22$ (dans l'alcool absolu); $l = 1$; $t = 21^\circ$; $\alpha = + 0,28$; $[\alpha]_D = + 23,0^\circ$
 $c = 1,17$ (dans l'alcool méthylique); $l = 1$; $t = 23^\circ$; $\alpha = + 0,27$; $[\alpha]_D = + 23,1^\circ$

*Emil Fischer*¹⁾, avec une solution alcoolique contenant 0,0861 gr. d'osazone, avait trouvé $\alpha = + 0,2^\circ$, d'où il avait tiré $[\alpha]_D = + 7^\circ$, calcul qui implique l'emploi d'un tube polarimétrique de 1 dm. Mais cette longueur ne semble pas compatible avec une solution de 3 cm³ seulement, les tubes polarimétriques ayant généralement une section voisine de 1 cm². Or, si l'on refait les calculs d'après les données de

¹⁾ B. 28, 3027 (1895).

Fischer en supposant qu'il s'est servi d'un tube de 3 cm de longueur, on arrive à une valeur de $[\alpha]_D = +23,2^{\circ}$, concordant exactement avec celle que nous avons trouvée. Comme, d'autre part, notre résultat s'harmonise bien avec ceux de *Grüters* (+ 20 à 25⁰) pour la gallisine¹⁾, cette explication du résultat divergent de *Fischer* nous semble plausible.

Action des oxydants. — L'isomaltose est très oxydable; ses solutions ne peuvent être évaporées sans brunir que dans le vide. Il décolore rapidement le permanganate en solution neutre et froide. L'expérience a été disposée comme suit: A des volumes égaux de solutions équimoléculaires diluées de glucose, de maltose, d'isomaltose et de glucosane, nous avons ajouté quelques gouttes d'une solution très étendue de permanganate de potassium. Dans les solutions de glucose et de maltose un changement de coloration n'a été perceptible qu'après une demi-heure; les solutions d'isomaltose et de glucosane ont passé en revanche en quelques minutes du violet au rouge, puis au jaune.

10 cm³ de la solution de *Fehling* ont été réduits par 0,0499 gr. de glucose et par 0,1173 gr. d'isomaltose. Le *pouvoir réducteur* de l'isomaltose est donc à celui du glucose comme 42,5 est à 100.

Action de l'émulsine. — *O. von Friedrichs*²⁾ a observé que, sous l'influence de l'émulsine, une solution d'isomaltose subit une augmentation de son pouvoir rotatoire, tandis que l'hydrolyse en glucose devrait en provoquer une diminution. Il attribue ce fait à une isomérisation de l'isomaltose en maltose par l'action de l'émulsine.

Nous avons tenu à vérifier ce point. Une solution aqueuse d'isomaltose (20 cm³, concentration 2,3%) a été additionnée d'un peu d'émulsine et de quelques gouttes de toluène, puis abandonnée à elle-même, à la température ordinaire, pendant trois mois. Au bout de ce temps, son pouvoir rotatoire s'est trouvé, en effet, légèrement plus élevé:

observé immédiatement après l'adjonction d'émulsine: $\alpha = +2,25^{\circ}$
 observé au bout de 3 mois: $\alpha = +2,51^{\circ}$

Nous nous sommes assurés que le pouvoir rotatoire ne variait pas sensiblement par l'addition de quelques gouttes d'ammoniaque, et que par conséquent l'élévation observée n'était pas due à un phénomène de mutarotation.

Pour nous rendre compte de la nature des produits formés, nous avons traité la solution par la phénylhydrazine. Nous avons obtenu des quantités à peu près égales de glucosazone (point de fusion 201—202⁰) et d'une autre osazone, soluble dans l'eau chaude, et présentant tous les caractères de l'isomaltosazone. Aucune trace de maltosazone n'a pu être décelée.

La seule explication que nous pouvons imaginer de l'augmentation du pouvoir rotatoire est que, dans l'hydrolyse très lente de l'iso-

¹⁾ Z. angew. Ch. 17, 1176 (1904).

²⁾ C. 1914, I. 263.

maltose en glucose par l'émulsine, il se produise intermédiairement un sucre à pouvoir rotatoire plus élevé que celui de l'isomaltose, mais donnant la même osazone. Peut-être y a-t-il changement dans la nature d'un cycle oxydique? Nous nous proposons d'examiner ce point.

DÉRIVÉS ACÉTYLÉS DE L'ISOMALTOSE.

β-Octacétyl-isomaltose. — Nous l'avons préparé en chauffant à l'ébullition pendant trois quarts d'heure l'isomaltose brut avec 10 parties d'anhydride acétique et 1 partie d'acétate de soude fondu. On chasse ensuite l'acide acétique formé et l'excès d'anhydride par distillation dans le vide, puis on dissout le résidu dans peu d'alcool bouillant et on coule dans l'eau froide. Le produit acétylé se sépare sous la forme de grumeaux grisâtres; on les recueille sur un filtre, on les lave à l'eau froide et on les sèche dans le vide sur de la potasse. Rendement 80—85% de la quantité théorique.

Pour purifier ce produit, on le dissout, soit dans l'éther, soit dans le benzène, et on ajoute un peu d'éther de pétrole; celui-ci entraîne la totalité des impuretés colorées. L'évaporation du liquide filtré laisse un résidu huileux de couleur jaune pâle; on le reprend par un peu d'alcool chaud, on sépare le dépôt qui se forme par refroidissement, et on concentre le liquide filtré par évaporation dans le vide, ce qui fournit un second dépôt. En répétant plusieurs fois ces opérations, on finit par isoler trois fractions solides, qui sont, par ordre de solubilités croissantes dans l'alcool:

1. un produit amorphe, fusible à 115—123°
2. un produit amorphe, fusible à 72—77°;
3. un produit cristallisé, fusible à 190—195°.

Nous reviendrons plus loin sur le produit 1 (dextrine).

Le produit 3, dont la quantité forme à peu près le 3% du mélange, a été reconnu pour être l'octacétyl-gentiobiose¹⁾.

Le produit 2, qui est de beaucoup le plus abondant, forme une poudre blanche, amorphe et facilement soluble dans le benzène, l'acide acétique, l'acétone et l'alcool, assez soluble dans l'éther et insoluble dans l'eau et dans l'éther de pétrole. Son analyse, le dosage de ses acétyles (voir plus loin) et sa saponification montrent qu'il constitue un octacétyl-isomaltose:

0,1486 gr. de subst. ont donné 0,2693 gr. CO₂ et 0,0770 gr. H₂O

Calculé pour C ₂₅ H ₃₈ O ₁₉	C 49,55	H 5,65%
Trouvé	„ 49,44	„ 5,80%

Pouvoir rotatoire:

$$c = 4,774; l = 1; t = 20^{\circ}; \alpha = + 4,470^{\circ}; [\alpha]_D = + 93,7^{\circ}$$

α-Octacétyl-isomaltose. — Nous l'avons obtenu en chauffant pendant 10 minutes à l'ébullition 1,75 gr. de l'acétate *β* avec 20 gr. d'anhydride

¹⁾ C. r. 181, 1035 (1925); Helv. 9, 444 (1926).

acétique et 0,2—0,3 gr. de chlorure de zinc. On sépare et on purifie le produit de la même manière que son isomère β . C'est une poudre blanche et amorphe, possédant le même point de fusion que l'acétate β ; il ne s'en distingue que par une solubilité plus grande dans l'éther et par un pouvoir rotatoire plus élevé.

$$c = 4,224; l = 1; t = 19^{\circ}; \alpha = + 4,878^{\circ}; [\alpha]_D = + 115,5^{\circ}$$

L'acétylation en présence d'acétate de soude ou de chlorure de zinc ne fournissant jamais uniquement l'un des deux isomères, mais toujours aussi de petites quantités de l'autre, les pouvoirs rotatoires que nous venons d'indiquer ne sont certainement pas ceux des octacétyl-isomaltoses α et β absolument purs; le premier doit être un peu plus élevé, le second un peu plus bas. Les deux acétates ne cristallisant pas et leurs solubilités étant peu différentes, il est à peu près impossible d'obtenir l'un ou l'autre à l'état de pureté parfaite.

Saponification des acétates et dosage des acétyles. — Il nous a paru utile de trouver une méthode qui permit à la fois le dosage des acétyles et la récupération du produit de la saponification. Nous avons employé le procédé suivant, qui nous a donné d'excellents résultats:

Le dérivé acétylé est agité à froid avec un volume déterminé d'une solution titrée d'eau de baryte jusqu'à dissolution complète, ce qui, dans le cas de l'isomaltose, exige de 4 à 5 heures au maximum. L'excès de baryte est précipité par un courant de gaz carbonique et le carbonate de baryum filtré après ébullition et lavé. Son poids est fixé par titrage au moyen d'acide chlorhydrique décimormal en présence de méthylorange. Ce poids est converti par le calcul en centimètres cubes de la solution d'eau de baryte utilisée, et ce volume soustrait de celui qui a été primitivement employé. Le volume restant représente la quantité d'hydrate de baryum qui a été nécessaire pour neutraliser l'acide acétique mis en liberté par la saponification. On déduit de ce chiffre la teneur en acétyles.

Voici les résultats que nous avons obtenus de cette manière avec une solution contenant 16,52 gr. d'hydrate de baryum par litre:

Octacétate α :

0,6091 gr. de subst. 37,76 cm³ de solution; C₂H₃O trouvé 51,43%

Octacétate β :

0,4587 gr. de subst. 27,65 cm³ de solution; C₂H₃O trouvé 50,00%

1,347 gr. de subst. 82,27 cm³ de solution; C₂H₃O trouvé 50,67%

1,975 gr. de subst. 120,96 cm³ de solution; C₂H₃O trouvé 50,81%

Calculé pour C₁₂H₁₄O₁₁(CH₃CO)₈ 50,75%

(Une détermination selon la méthode de *Wenzel*¹⁾ ne nous a donné que 48,78%.)

Pour retirer l'isomaltose des solutions précédentes, qui contiennent de l'acétate de baryum à côté de ce sucre, nous les avons évaporées dans le vide au bain-marie. Le résidu est dissous à chaud dans l'alcool

¹⁾ M. 18, 659 (1897).

méthylque, et l'on fait passer dans la solution un courant de gaz carbonique. La baryte est précipitée à l'état de carbonate, tandis que l'acide acétique formé se dégage sous la forme d'acétate de méthyle. On évapore ensuite la solution et on répète l'opération si le résidu contient encore du baryum.

C'est l'isomaltose ainsi régénéré qui nous a servi, nous l'avons dit, à en déterminer les propriétés, telles qu'elles ont été énumérées plus haut.

LA DEXTRINE.

Il a été dit que l'acétylation de l'isomaltose brut nous a fourni, comme produit le moins soluble dans l'alcool, une poudre amorphe, fusible entre 115 et 123°. Nous avons purifié ce corps par de nouvelles précipitations par l'alcool jusqu'à ce que son point de fusion ne montât plus. Il se présente alors sous la forme d'une poudre incolore, qui suinte dès 115°, fond à 120—125° en une masse pâteuse qui ne devient entièrement fluide que vers 135°. Il se dissout facilement dans le benzène et dans l'alcool chaud, peu dans l'alcool froid, presque pas dans l'éther, et il est insoluble dans l'eau et dans l'éther de pétrole.

Pouvoir rotatoire en solution benzénique:

$$c = 2,028; \quad l = 1 \text{ dm.}; \quad t = 20^\circ; \quad \alpha = + 2,280^\circ; \quad [\alpha]_D = + 112,4^\circ$$

Teneur en acétyles (méthode de *Wenzel*):

Pour neutraliser l'acide acétique dégagé par 0,2215 gr. de subst., il a fallu 22,20 cm³ de soude décimoriale.

C ₂ H ₃ O calculé pour [C ₆ H ₇ O ₅ (COCH ₃) ₃] _x	44,80%
trouvé	43,13%

Cryoscopie: 0,5395 gr. subst.; 10,42 gr. benzène; abais. 0,151°

Poids moléculaire calculé pour [C ₆ H ₇ O ₅ (COCH ₃) ₃] ₆	1729
trouvé	1749

Ce corps constitue donc le dérivé peracétylé d'une *hexaglusosane*.

Nous avons cherché à extraire cette hexaglusosane directement de l'isomaltose brut. Nous avons pour cela soumis les trois premières fractions de cet isomaltose à une nouvelle précipitation fractionnée par l'alcool, en recueillant chaque fois les parties les moins solubles. Nous avons ainsi obtenu une poudre de couleur café au lait très claire, peu hygroscopique.

Pouvoir rotatoire en solution aqueuse:

$$c = 3,045; \quad l = 1 \text{ dm.}; \quad t = 25^\circ; \quad \alpha = + 3,288^\circ; \quad [\alpha]_D = + 108,0^\circ$$

Pouvoir réducteur: 15,6 (glucose = 100).

Analyse: 0,1208 gr. subst. ont donné 0,1931 gr. CO₂ et 0,0701 gr. H₂O

Calculé pour (C ₆ H ₁₀ O ₅) _x	C 44,42	H 6,22%
Trouvé	„ 43,62	„ 6,50%

Cryoscopie: 1,814 gr. subst.; 21,31 gr. eau; abais. 0,325°

Poids moléculaire calculé pour (C ₆ H ₁₀ O ₅) ₃	486
trouvé	487

Ces chiffres montrent qu'il s'agit, non pas d'une hexaglusosane, mais d'une *triglusosane*. L'acétylation convertit donc cette dernière en un dérivé d'une hexaglusosane; c'est un nouvel exemple de polymérisation par l'anhydride acétique à ajouter à ceux que *Irrine* et *Oldham*¹⁾ ont observé chez les poly-lévoglucosanes.

Les propriétés de notre dextrine la rapprochent beaucoup de celle que *Grimaux* et *Lefèvre*²⁾ ont obtenue en distillant sous pression réduite une solution de glucose dans l'acide chlorhydrique étendu, et qui a été étudiée plus tard par *Klatt*³⁾. Celui-ci lui a attribué le nom de *glucosine*, qui avait été précédemment proposé par *Wohl*⁴⁾ pour désigner les dextrines obtenues à partir du glucose.

Nous croyons à l'identité de notre triglusosane avec la glucosine en question, mais nous ne pouvons l'affirmer, le temps nous ayant manqué pour pousser plus loin notre étude.

D'après toutes les données qui précèdent, on calcule que 100 gr de glucose fournissent sous l'action de l'acide chlorhydrique de densité 1,2, au bout de trois jours et à une température voisine de 0°:

36 gr. d'isomaltose
9 gr. de dextrine
et 1 gr. de gentiobiose.

OBTENTION DE L'ISOMALTOSE PAR HYDROLYSE DE LA DILÉVOGLUCOSANE.

La dilévoglucosane a été préparée selon les indications de *Pictet* et *Ross*⁵⁾. Son hydrolyse a été effectuée selon la méthode utilisée par *A.* et *J. Pictet*⁶⁾ pour celle de la diglusosane. Nous avons procédé comme suit:

La dilévoglucosane est dissoute à froid dans un peu plus de son poids d'acide chlorhydrique de densité 1,2; on laisse reposer la solution pendant 1—2 jours à la température du laboratoire, puis on éloigne l'excès d'acide chlorhydrique par le vide en présence de potasse ou de chaux. Le résidu est redissous dans l'eau et agité pendant quelques heures avec un excès de carbonate d'argent fraîchement préparé. On filtre, on précipite un peu d'argent dissous par l'hydrogène sulfuré, on décolore, s'il y a lieu, par le charbon animal, et on évapore à sec sur le bain-marie. On obtient ainsi un vernis brun clair, qui se convertit par le grattage en une poudre presque blanche, plus hygroscopique que la dilévoglucosane, et de saveur nettement sucrée. Rendement 80—95%.

¹⁾ Soc. **127**, 2914 (1925).

²⁾ C. r. **103**, 146 (1886).

³⁾ A. **329**, 360 (1903).

⁴⁾ B. **23**, 2094 (1890).

⁵⁾ Helv. **5**, 876 (1922).

⁶⁾ Helv. **6**, 617 (1923).

Ce produit contenant un peu de glucose (osazone point de fusion 202—203°), on l'en débarrasse par fermentation avec un peu de levure de bière fraîche. Après cette opération, la liqueur renferme encore des impuretés colorées, ainsi qu'une certaine quantité de dilévoglucosane et de tétralévoglucosane. Nous avons pu éloigner la majeure partie de ces corps par un traitement à l'alcool méthylique, qui dissout principalement l'isomaltose, mais nous n'avons pu réussir ainsi à obtenir celui-ci à l'état de pureté. Nous avons dû nous contenter de le caractériser par les propriétés de son osazone. Celle-ci présente au microscope les sphérules de petites aiguilles particulières à l'isomaltosazone, et brunit par dessiccation à l'air. Sa comparaison avec l'osazone de l'isomaltose préparé selon la méthode de *Fischer* a donné les résultats suivants:

	Osazone de l'isomaltose de <i>Fischer</i>	Osazone du produit d'hydrolyse de la dilévoglucosane	Mélange des deux de corps
Début du suintement	140—141°	141—142°	141°
Fusion en gouttelettes épaisses .	152—153°	152—153°	152—153°
Fluidité complète et début de la décomposition	158—159°	158—159°	158—159°

L'identité des deux osazones est ainsi démontrée.

Cette expérience tend à faire considérer l'isomaltose comme le produit direct de l'hydrolyse partielle de la dilévoglucosane; mais elle est susceptible d'une autre interprétation. On pourrait supposer, en effet, que l'hydrolyse ait été complète, avec formation du seul glucose, et que celui-ci se soit converti ensuite en isomaltose sous l'influence de l'acide chlorhydrique. Pour répondre à cette objection, il était nécessaire d'établir la relation entre l'isomaltose et la dilévoglucosane par un autre moyen, excluant toute possibilité d'une semblable réversion. Cela nous a été possible à l'aide du procédé que *Karrer* et *Nägeli*¹⁾ ont utilisé avec succès dans leurs recherches sur les polyamyloses et l'amidon.

2,5 gr. de dilévoglucosane ont été laissés en contact, à la température du laboratoire, avec 25 gr. de bromure d'acétyle et quelques gouttes d'acide acétique glacial. La dissolution est lente et ne se termine qu'au bout de 3 jours. On verse alors le liquide dans 400 cm³ d'eau glacée. Il se produit un précipité floconneux blanc; on le lave à l'eau et on le sèche dans le vide sur la potasse. Il forme alors une poudre blanche, fusible à 55—58° et pesant 4,27 gr. Sa teneur en

¹⁾ *Helv.* 4, 169, 263, 678 (1921).

brome (17,7%) est intermédiaire entre celles que l'on calcule pour l'acéto-bromo-isomaltose et l'acéto-bromo-glucose.

Nous avons saponifié ce composé par la baryte froide, selon la méthode décrite plus haut, et nous avons traité le produit par la phénylhydrazine. A côté de beaucoup de glucosazone¹⁾, nous avons obtenu une autre osazone, ne se déposant que par le refroidissement de la solution, et qui, recristallisée deux fois dans l'eau chaude, a montré au microscope les sphérules caractéristiques de l'isomaltosazone. Séchée dans le vide sur l'acide sulfurique, elle se colore en brun-rouge; elle suinte à partir de 95° et fond vers 105°, exactement comme l'isomaltosazone de *Fischer* préparée dans les mêmes conditions. Recristallisée une fois dans l'éther acétique, elle suinte à 127° et fond à 151—152°. Le peu de substance dont nous disposions nous a empêchés de pousser plus loin la purification, mais le mélange avec un échantillon d'isomaltosazone présentant les mêmes points de suintement et de fusion, n'ayant provoqué aucun abaissement de ces constantes, nous croyons pouvoir regarder les deux substances comme identiques.

Nous estimons donc être en droit d'affirmer que l'isomaltose est bien un produit direct de l'hydrolyse de la dilévoglucosane, et que celle-ci est par conséquent un anhydride de l'isomaltose.

CONSTITUTION DE L'ISOMALTOSE.

Irvine et *Oldham*²⁾ se sont occupés dernièrement de la constitution des produits de polymérisation de la lévoglucosane. Ils ont préparé ces corps en chauffant la lévoglucosane à 250° en présence d'un peu de poudre de zinc et sous une pression de 15 mm. Cette méthode est bien différente de celle qui avait permis à *Pictet* et *Ross*³⁾ d'obtenir une série de polylévoglucosanes, et qui consistait à chauffer la lévoglucosane, sous des pressions croissantes, à 140° avec du chlorure de zinc. Aussi ne doit-on point s'étonner que les produits n'aient pas été les mêmes dans les deux cas. Il est légitime, en effet, de penser que le mécanisme de la polymérisation puisse varier suivant les conditions de température et de pression.

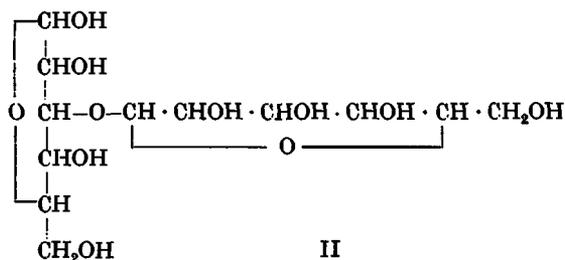
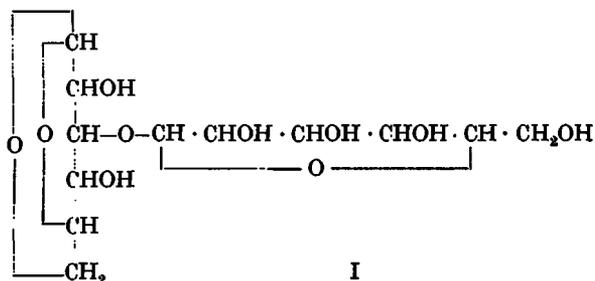
Après avoir méthylié leurs divers polymères, *Irvine* et *Oldham* les ont séparés par distillation fractionnée dans le vide. Ils ont isolé ainsi, entre autres, une hexaméthyl-dilévoglucosane; ils l'ont convertie en son méthylglucoside, puis hydrolysée par l'acide chlorhydrique dilué. Cette opération leur a fourni un mélange de tétraméthyl-

¹⁾ Nous pensons que la présence du glucose est due à une scission de l'acéto-bromo-isomaltose sous l'action du bromure d'acétyle.

²⁾ Soc. 127, 2903 (1925).

³⁾ Helv. 5, 876 (1922).

glucose-2,3,4,6 et de diméthyl-glucose-2,3 ou-2,4¹⁾. Ils en déduisent très logiquement, pour la dilévoglucosane, la formule I, de laquelle résulterait, selon nos propres observations, pour l'isomaltose la formule II d'un 3-β-glucosyl-glucose.

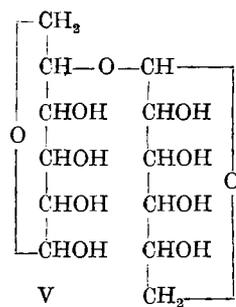
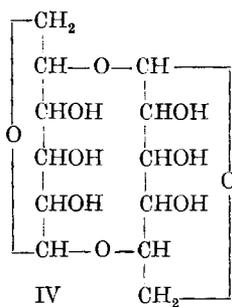
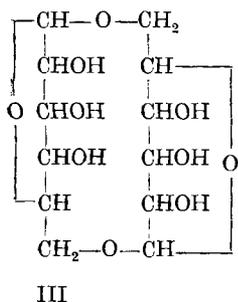


Il n'y aurait rien à objecter à cette conclusion s'il était prouvé que la dilévoglucosane de *Irvine* et *Oldham* est bien la même que celle que nous avons prise comme point de départ du présent travail. Or, tel n'est point le cas, ainsi que nous l'avons fait remarquer. Pour fournir cette preuve, il faudrait répéter les expériences de *Irvine* et *Oldham* avec une dilévoglucosane préparée exactement selon le procédé de *Pictet* et *Ross*. C'est ce que nous proposons de faire.

En attendant le résultat de cette recherche, qu'il nous soit toutefois permis d'envisager dès à présent, et sous toutes réserves, une autre possibilité au sujet du mécanisme de la polymérisation de la lévoglucosane. Il se pourrait fort bien, à notre avis, qu'à 140° et en présence de chlorure de zinc ce mécanisme fût le même que celui qui a été reconnu exact pour la glucosane α²⁾, c'est à dire consistât en la rupture de l'un des cycles oxygénés, suivie de la soudure des résidus ainsi formés. Il en résulterait pour la dilévoglucosane, suivant que ce serait le cycle d'oxyde de tétraméthylène ou celui d'oxyde d'hexaméthylène qui serait rompu, l'une ou l'autre des deux formules III ou IV:

¹⁾ Nous tenons ici compte des récentes observations de *Irvine* et *Black*, de *Cooper*, *Haworth* et *Peat*, et de *Zemplén*, de même que nous emploierons ci-après les formules modifiées qui en résultent pour le glucose.

²⁾ *A.* et *J. Pictet*, *Helv.* **6**, 617 (1923).



Ainsi que l'a déjà fait remarquer l'un de nous¹⁾, la formule III ne saurait convenir à la dilévoglucosane, car un corps de cette structure donnerait naissance, par hydrolyse partielle, non pas à l'isomaltose, mais au gentiobiose. Reste donc la formule IV, de laquelle on déduira pour l'isomaltose la formule V.

L'isomaltose posséderait ainsi deux noyaux d'oxyde d'hexaméthylène. Or, on ne peut nier que plusieurs de ses propriétés (facile oxydabilité, faible stabilité, isomérisation sous l'influence de l'émulsine), ne la rapprochent des sucres γ (ou h)²⁾. Mais, nous le répétons, la décision entre les formules II et V pour l'isomaltose, ne peut découler que de nouvelles expériences, et doit rester pour le moment en suspens.

Genève, Laboratoire de chimie organique de l'Université.

¹⁾ Revue générale des Sciences, **35**, 668 (1924).

²⁾ L'action du perbromure de phosphore sur la dilévoglucosane acétylée, sur laquelle nous reviendrons dans un prochain article, tend aussi à faire attribuer à la dilévoglucosane la formule IV.

Über die Volumverhältnisse bei Kobaltiakten

von Fritz Ephraim und Oskar Schütz.

(22. V. 26.)

Die bei der Bildung von vergleichbaren Verbindungen aus ihren Elementen erfolgenden prozentualen Kontraktionen sind häufig von gleicher Grösse¹⁾. Dabei erweisen sich in einigen Fällen Verbindungen gleichen Anions und wechselnden Kations als vergleichbar, in anderen solche gleichen Kations und wechselnden Anions, ohne dass sich bisher erkennen lässt, wo und warum der eine oder der andere Bestandteil für die Kontraktion massgebend ist.

In den Kobaltiakten liegt eine umfangreiche Körperklasse vor, die sich systematisch nach Anion wie nach Kation variieren lässt. Die Erforschung ihrer Volumeigenschaften konnte daher zu einer erwünschten Vermehrung unserer Kenntnisse in der angegebenen Richtung führen, zumal sich schon früher die Hexammine von Salzen zweiwertiger Metalle als brauchbares Vergleichsmaterial erwiesen hatten²⁾.

Wir haben daher die Dichte einer grossen Anzahl von Kobaltiakten bestimmt und daraus ihr Molekularvolumen und die bei der Bildung aus ihren Elementen erfolgende Kontraktion berechnet und tabellarisch zusammengestellt. Der Tabelle sind noch einige ältere Daten über Chrom-³⁾ und Iridium-ammoniakate⁴⁾ eingefügt.

Prozentuale Kontraktion.

	Chlorid	Bromid	Jodid
[Co(NH ₃) ₆]···	64,2	62,1	56,5
[Co(NH ₃) ₅ H ₂ O]···	63,4	59,2	55,8
[Co(NH ₃) ₅ Cl]···	62,8	59,3	55,3
[Co(NH ₃) ₅ Br]···	63,0	60,6	55,8
[Co(NH ₃) ₅ NO ₂]···	63,9	60,5	56,4
[Co(NH ₃) ₄ Cl ₂]·(trans)	62,1 ⁵⁾	59,6	57,8
[Co(NH ₃) ₄ (NO ₂) ₂]·(trans)	63,9	60,8	60,7(!)
[Co(NH ₃) ₄ (NO ₂) ₂]·(cis)	63,0	62,5	59,8(!)
[Cr(NH ₃) ₆]···	63,5 ⁶⁾	59,5	53,5
[Ir(NH ₃) ₅ Cl]···	62,2	59,5	54,8
[Ir(NH ₃) ₅ Br]···	—	59,4	—
[Ir(NH ₃) ₅ J]···	—	—	55,5
Mittel:	63,2	60,3	55,7 ⁶⁾

¹⁾ Ephraim und Wagner, B. **50**, 1100 (1917); Ephraim und Michel, Helv. **3**, 266 (1919); Ephraim, Helv. **7**, 298, 474 (1924). ²⁾ Helv. **7**, 301 (1924).

³⁾ Biltz und Birk, Z. anorg. Ch. **134**, 133 (1924). ⁴⁾ Palmaer, bei Groth, I, 263.

⁵⁾ Mit 1 Mol. Krystallwasser. ⁶⁾ Ohne Dinitroverbindungen; mit denselben 56,5.

Die Verhältnisse erweisen sich hier ähnlich wie bei den Ammoniakaten der Halogenide zweiwertiger Metalle. Die Natur des Anions ist massgebend für die Grösse der Kontraktion. Alle Chloride sind prozentual nahezu gleich stark kontrahiert, desgleichen alle Bromide unter einander, und alle Jodide mit den unten erwähnten Ausnahmen. Die mittleren Unterschiede der Kontraktionen zwischen Chloriden, Bromiden und Jodiden einerseits, Amminen zwei- und dreiwertiger Metalle andererseits ergeben sich aus folgender Tabelle:

	Jodide	Δ	Bromide	Δ	Chloride
zweiwertige:	52,9	4,5	57,1	2,3	59,7
Δ :	2,8		2,9		3,5
dreiwertige:	55,7	4,6	60,3	2,9	63,2

Wesentliche Abweichungen vom Mittel zeigen nur die Jodide der Dinitro-tetramminverbindungen, vielleicht wegen Vorliegens nicht direkt vergleichbarer Modifikationen. Sonst überschreiten die Differenzen vom Mittel bei den Chloriden nirgends 1,1%. Bei den Bromiden ist wieder die eine Dinitroverbindung zu stark kontrahiert, auch ist der Kontraktionswert für das Luteosalz etwas hoch, wie schon beim Chlorid.

Bemerkenswert ist, dass der Ersatz von Kobalt durch Chrom oder Iridium keinen wesentlichen Unterschied macht, ebensowenig wie der von Cl durch Br, J oder NO_2 im Kern, während der entsprechende Ersatz ausserhalb des Kerns sofort Änderung der Kontraktion bewirkt. Ferner ist der Ersatz von einem oder zwei NH_3 durch H_2O , Cl, Br, J oder NO_2 fast einflusslos, ausser, wie schon erwähnt, bei einigen (nicht allen) Dinitroverbindungen. Bemerkenswert ist ferner, dass die Kontraktion der mit Krystallwasser krystallisierenden Salze gleich derjenigen ist, die ohne Krystallwasser erscheinen; entfernt man aber das Krystallwasser aus den Salzen durch Trocknen, so hat der Rückstand eine Dichte, die eine ganz andere Bildungskontraktion ergibt (vgl. Schluss-Tab., $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Cl}$).

Wir haben ferner Kobaltiake von der Formel $[\text{Co}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_4]\text{Me}^{\text{I}}$ verglichen, in denen $\text{Me} = \text{K}$, NH_4 , Rb und Cs war. Diese zeigen eine fast gleichartige Kontraktion, nämlich das

K	Rb	Cs	NH_4 -Salz
59,1	57,9	58,3	59,3 Proz.

Schliesslich haben wir die Dichte von 21 Doppelhalogeniden von Kobaltiaken mit Quecksilber, Blei und Cadmium bestimmt¹⁾ und hier in einigen Fällen analoger Salze ebenfalls analoge Kontraktion festgestellt, z. B.:

¹⁾ Vgl. Ephraim und Mosimann, Helv. 6. 1112 (1923).

	Kontraktion
[Co(NH ₃) ₆]Cl ₃ , 2 CdCl ₂ , 3 H ₂ O	57,4%
[Co(NH ₃) ₅ H ₂ O]Cl ₃ , 2 CdCl ₂ , 3 H ₂ O	57,57%
cis-[Co(NH ₃) ₄ (NO ₂) ₂]Cl, 2 HgCl ₂	51,10%
trans-[Co(NH ₃) ₄ (NO ₂) ₂]Cl, 2 HgCl ₂ , 2 H ₂ O	50,60%
2 [Co(NH ₃) ₆]Br ₃ , 3 CdBr ₂	48,74%
2 [Co(NH ₃) ₅ H ₂ O]Br ₃ , 3 CdBr ₂	48,84%
[Co(NH ₃) ₆]Cl ₃ , HgCl ₂	57,2%
[Co(NH ₃) ₆]Br ₃ , HgBr ₂	56,4%

Das Jodid [Co(NH₃)₆]J₃, HgJ₂ schliesst sich dem Chlorid und Bromid nicht an; es hat die viel geringere Kontraktion von 49,5%. — Die anderen Doppelsalze zeigen keine vergleichbare Zusammensetzung und eignen sich daher nicht zur Gegenüberstellung.

Es ist wohl nicht überflüssig zu zeigen, dass die absoluten Raumänderungen beim Übergang von einem Kobaltiak zum anderen oder vom Chlorid zum Bromid bzw. Jodid recht unregelmässig sind, dass also die *Kopp'sche* Regel aus den bereits früher¹⁾ erörterten Gründen versagt. Die folgende Tabelle enthält der Raumerparnis halber die Molekularvolumina nur der wichtigsten Kobaltiake, sowie die absoluten Differenzen (Δ) zwischen je zwei Kobaltiaken gleichen Halogenids bzw. Halogenverbindungen gleichen Kobaltiaks. Man sieht, dass diese Differenzen durchaus unregelmässig sind.

	Chlorid	Δ	Bromid	Δ	Jodid
[Co(NH ₃) ₆]·	156,7	14,6	171,3	34,3	205,5
Δ	2,6		-5,8		4,3
[Co(NH ₃) ₅ H ₂ O]·	154,1	23,0	177,1	24,2	201,3
Δ	13,6		19,8		24,0
[Co(NH ₃) ₅ Cl]·	140,5	16,8	157,3	22,0	179,3
Δ	0,8		-2,9		0,0
[Co(NH ₃) ₅ Br]·	141,3	13,1	154,4	24,9	179,3
Δ	3,4		7,4		5,7
[Co(NH ₃) ₅ NO ₂]·	144,7	17,1	161,8	23,2	185,0
Δ	14,9		32,1		46,3
[Co(NH ₃) ₄ Cl ₂]· (trans.) . .	129,8	-0,1	129,7	9,0	138,7
Δ	6,7		14,2		8,9
[Co(NH ₃) ₄ (NO ₂) ₂]· (trans).	136,5	8,0	144,5	3,1	147,6
Δ	2,0		6,4		-3,4
[Co(NH ₃) ₄ (NO ₂) ₂]· (cis) . .	134,5	3,6	138,1	12,9	151,0

¹⁾ Helv. 2, 273 (1919).

Daten der Dichte-Bestimmungen und Berechnungen.

Nr.		Einwage gr	gr verdrängt Petrol (25°) ¹⁾	d _{25°}	d _{25°} Mittel	Mol.- Gew.	Mol.- Vol.	Σ Atom- Vol.	Prozent. Kontrakt.
1.	[Co(NH ₃) ₆]Cl ₃ ²⁾	2,3878	1,1342	1,707	1,707	267,5	156,7	438,1	64,2
2.	„ „ Br ₃ ³⁾	—	—	—	2,340	400,9	171,3	451,6	62,1
3.	„ „ J ₃ ⁴⁾	—	—	—	2,636	541,9	205,6	473,1	56,5
4.	[Co(NH ₃) ₅ H ₂ O] Cl ₃	2,4886 2,3849	1,1577 1,1088	1,742 1,743	1,743	268,5	154,1	420,6	63,4
5.	„ „ Br ₃	2,8253 2,8701	1,0094 1,0750	2,269 2,270	2,269	401,9	177,1	434,1	59,2
6.	„ „ J ₃	2,8891 3,3996	0,8684 1,0220	2,697 2,696	2,697	542,9	201,3	455,5	55,8
7.	[Co(NH ₃) ₅ Cl] Cl ₂ ⁵⁾	2,3632	1,0743	1,783	1,783	250,5	140,5	377,5	62,8
8.	„ „ Br ₂	3,2542 3,1300	1,2224 1,1752	2,158 2,159	2,15	339,4	157,3	386,5	59,3
9.	„ „ J ₂	3,3740 3,2332	1,1315 1,0840	2,417 2,418	2,417	433,4	179,3	400,8	55,3
10.	[Co(NH ₃) ₅ Br] Cl ₂ ⁶⁾	2,7667 2,8948	1,0744 1,1255	2,087 2,087	2,087	295,0	141,3	382,0	63,0
11.	„ „ Br ₂ ⁷⁾	2,9644 3,2787	0,9666 1,0695	2,486 2,485	2,486	383,9	154,4	391,0	60,6
12.	„ „ J ₂	3,1511 4,1204	0,9586 1,2535	2,665 2,665	2,665	477,9	179,3	405,3	55,8
13.	[Co(NH ₃) ₅ NO ₂] Cl ₂ ⁸⁾	3,1286 4,0415	1,4054 1,8160	1,804 1,804	1,804	261,1	144,7	400,9	63,9
14.	„ „ Br ₂	3,3824 3,2512	1,2677 1,2186	2,163 2,163	2,163	350,0	161,8	409,9	60,5
15.	„ „ J ₂ ⁹⁾	3,1305 3,3049	1,0571 1,1162	2,400 2,400	2,400	440,0	185,0	424,2	56,4
16.	trans-[Co(NH ₃) ₄ Cl ₂]Cl, H ₂ O	4,5515 3,9966	2,0037 1,7595	1,844 1,844	1,844	251,5	136,5	360,0	62,1
17.	„ „ Br	3,7434 4,2218	1,4179 1,5987	2,143 2,143	2,143	277,9	129,7	321,4	59,6
18.	„ „ J	3,5179 3,7209	1,2189 1,2896	2,342 2,342	2,342	324,9	138,7	328,5	57,8
19.	„ „ Cl	3,3608 3,9023	1,5152 1,7626	1,800 1,797	1,799	233,5	129,8	316,9	58,9

¹⁾ Für Nr. 1—15, 20—33, 38—40, 42, 48, 49, 52, 53 wurde Petroleum d_{25°} = 0,8106 verwendet; für die anderen solches von d_{25°} = 0,8116.

²⁾ *W. Biltz*, *Z. anorg. Ch.* **127**, 34 (1923) fand d_{25°} = 1,710; *Jaeger*, *Z. Kryst.* **39**, 543 (1904) fand d_{25°} = 1,704. ³⁾ Nach *Biltz*, l. c.

⁴⁾ Mittelwert der ziemlich voneinander abweichenden Werte von *Biltz* (d_{25°} = 2,340) und *Jaeger* (d_{15°} = 2,526). ⁵⁾ *Jaeger* fand d_{10°} = 1,836.

⁶⁾ *Jörgensen* fand d_{16,8°} = 2,095 (*J. pr.* [2] **19**, 49 (1879)).

⁷⁾ *Jörgensen* fand d_{17,8°} = 2,483. ⁸⁾ *Jaeger* fand d_{18°} = 1,698. ⁹⁾ Oktaederform.

Nr.		Einwage gr	gr verdrängt. Petrol (25°) ¹⁾	d _{25°}	d ₂₅ Mittel	Mol.- Gew.	Mol.- Vol.	Σ Atom- Vol.	Prozent. Kontrakt.
20.	trans-[Co(NH ₃) ₄ (NO ₂) ₂][Cl ²) . . .	3,1656 2,6682	1,3756 1,1598	1,865 1,865	1,865	254,6	136,5	363,7	62,5
21.	„ „ Br . . .	3,1862 2,5699	1,2475 1,0065	2,070 2,070	2,070	299,0	144,5	368,2	60,8
22.	„ „ J	3,1153 3,2134	1,0768 1,1104	2,345 2,346	2,345	346,0	147,6	375,3	60,7
23.	cis-[Co(NH ₃) ₄ (NO ₂) ₂]Cl	2,0027 2,0314 2,1336	0,8582 0,8707 0,9140	1,892 1,891 1,892	1,892	254,6	134,5	363,7	63,0
24.	„ „ Br	3,5140 3,6661	1,3153 1,3717	2,166 2,166	2,166	299,0	138,1	368,2	62,5
25.	„ „ J	3,1035 3,1374	1,0975 1,1099	2,292 2,291	2 292	346,0	151,0	375,3	59,8
26.	[Cr(NH ₃) ₆][Cl ₃ , H ₂ O ³)	—	—	—	1,585	278,5	175,8	482,1	63,5
27.	„ „ Br ₃	—	—	—	2,152	394	183,2	452,5	59,5
28.	„ „ J ₃	—	—	—	2,425	554,8	220,6	474,0	53,5
29.	[Jr(NH ₃) ₅ Cl] Cl ₂ ⁴)	—	—	—	2,679	384,6	143,6	379,4	62,2
30.	„ „ Br ₂	—	—	—	3,007	473,6	157,5	388,4	59,5
31.	„ „ J ₂	—	—	—	3,118	567,4	182,0	402,7	54,8
32.	[Jr(NH ₃) ₅ Br] Br ₂	—	—	—	3,245	518,1	159,6	392,9	59,4
33.	[Jr(NH ₃) ₅ J] J ₂	—	—	—	3,585	658,9	183,8	413,3	55,5
34.	[Co(NH ₃) ₂ (NO ₂) ₄][Cs	3,8473 4,5967	1,2178 1,4548	2,564 2,564	2,564	409,9	159,9	382,8	58,3
35.	„ „ Rb	4,3298 4,6147	1,5003 1,5987	2,342 2,343	2,342	362,6	154,8	367,7	57,9
36.	„ „ K ⁵)	3,8638 4,9587 4,1798	1,4507 1,8613 1,5669	2,162 2,162 2,165	2,163	316,2	146,2	357,3	59,1
37.	„ „ NH ₄ ⁶)	3,8059	1,6469	1,876	1,876	295,1	157,2	386,9	59,3
38.	[Co(NH ₃) ₆][Cl ₃ , 4 PbCl ₂	3,0106 0,9911	0,6241 0,2053	3,910 3,913	3,911	1380,0	352,9	692,1	48,7
39.	[Co(NH ₃) ₆][Br ₃ , HgBr ₂	2,9567	0,7122	3,365	3,365	761,4	226,3	519,9	56,5
40.	[Co(NH ₃) ₆][J ₃ , HgJ ₂	3,5155	0,8027	3,550	3,550	996,4	280,7	555,7	49,5
41.	[Co(NH ₃) ₆][Cl ₃ , HgCl ₂	3,0831	0,9883	2,532	2,532	539,1	212,9	497,4	52,2
42.	[Co(NH ₃) ₆][Br ₃ , PbBr ₂ (?)	1,4865	0,4363	2,762	2,762	768,0	278,1	524,1	46,9
43.	[Co(NH ₃) ₆][Cl ₃ , 2 CdCl ₂	0,5534	0,1863	2,411	2,411	634,2	263,0	454,5	53,7
44.	„ „ „ „ „ 3 H ₂ O	3,4173	1,1721	2,366	2,366	688,2	290,9	688,8	57,4
45.	2[Co(NH ₃) ₆][Br ₃ , 3 Cd Br ₂	2,9439	0,7970	2,998	2,998	1618,6	539,9	1077,8	48,7
46.	„ „ „ „ „ 3 H ₂ O	2,9971 3,6384	0,8091 0,9828	3,007 3,005	3,006	1672,6	556,4	1207,1	53,9
47.	[Co(NH ₃) ₅][H ₂ O]Cl ₃ , 2CdCl ₂ , 3H ₂ O	2,6302	0,8770	2,434	2,434	698,2	283,2	666,3	57,6

¹⁾ Für Nr. 1–15, 20–33, 38–40, 42, 48, 49, 52, 53 wurde Petroleum d_{25°} = 0,8106 verwandt; für die anderen solches von d_{25°} = 0,8116.

²⁾ Jaeger fand d_{15°} = 1,875.

³⁾ Biltz l. c.

⁴⁾ Palmuer l. c.

⁵⁾ Jaeger fand d_{15°} = 2,076.

⁶⁾ Jaeger fand d_{15°} = 1,933.

Nr.		Einwage gr	gr verdrängt. Petrol (25°) ¹⁾	d _{25°}	d ₂₅ Mittel	Mol.- Gew.	Mol.- Vol.	Σ Atom- Vol.	Prozent. Kontrakt.
48.	[Co(NH ₃) ₅ H ₂ O]Br ₂ , HgBr ₂ . .	1,8723	0,4629	3,279	3,279	762,4	232,5	502,4	53,7
49.	„ „ 3 HgBr ₂ . .	1,6975	0,3320	4,144	4,144	1483,2	357,8	639,0	44,0
50.	2 [Co(NH ₃) ₅ H ₂ O]Br ₂ , 3 CdBr ₂ .	0,5395	0,1479	2,961	2,961	1620,5	547,3	1069,8	48,8
51.	[Co(NH ₃) ₆ Cl]Cl ₂ , 3 HgCl ₂ . .	2,0800	0,4611	3,661	3,661	1065,1	290,9	555,4	47,6
52.	[Co(NH ₃) ₄ (NO ₂) ₂]Cl, 2HgCl ₂ (cis)	3,6407	0,8725	3,382	3,382	797,6	235,8	482,3	51,1
53.	2 „ „ 1 „ „	1,3728	0,4621	2,409	2,409	780,7	324,1	786,7	58,8
54.	[Co(NH ₃) ₄ (NO ₂) ₂]Br, 2 Hg Br ₂ (cis)	2,6230	0,5431	3,921	3,921	1019,9	260,1	504,8	48,5
55.	3[Co(NH ₃) ₄ (N ₂) ₂]J, 2HgJ ₂ (cis)	1,2038	0,3064	3,189	3,189	1947,0	610,5	1359,5	55,0
56.	[Co(NH ₃) ₄ (NO ₂) ₂]Cl, 2 HgCl ₂ , 2H ₂ O (trans)	2,7002	0,6832	3,208	3,208	833,6	259,9	525,4	50,6
57.	2[Co(NH ₃) ₄ (NO ₂) ₂]Br, 3HgBr ₂ (trans)	0,7305	0,1576	3,762	3,762	1679,4	446,4	941,3	52,6
58.	3[Co(NH ₃) ₄ (NO ₂) ₂]J, 2HgJ ₂ (trans)	1,4279	0,3893	2,977	2,977	1947,0	654,0	1359,5	48,1

Bern, Anorganisches Laboratorium der Universität.

Der kristalline Aufbau von Acetyl- und Nitrocellulose

von R. O. Herzog.

(1. V. 26.)

Vor längerer Zeit ist mitgeteilt worden, dass Filme und Kunstseiden aus Acetyl- und (nicht denitrierter) Nitrocellulose, also aufgelöste und aus der Lösung wieder zurückgewonnene Substanz, keine Röntgeninterferenzen zeigen ²⁾. Später wurde nachgewiesen, dass vorsichtig nitrierte ³⁾ und acetylierte ⁴⁾ Cellulosefasern in paralleler Lagerung Punktdiagramme liefern ⁵⁾. Dies ist Herrn E. Ott ⁶⁾ offenbar entgangen.

Im Nachstehenden sei das Ergebnis der von Herrn Niki ausgeführten Analyse kurz wiedergegeben ⁷⁾.

Acetyl-cellulose (Triacetat). (Vgl. Fig. 1).

$$4 \sin^2 \frac{\phi}{2} = 0,02802 h^2 + 0,04705 k^2 + 0,02542 l^2$$

(Rhombische Symmetrie)

¹⁾ Für No. 1–15, 20–33, 38–40, 42, 48, 49, 52, 53, wurde Petroleum d_{25°} = 0,8106 verwandt; für die anderen solches von d_{25°} = 0,8116.

²⁾ R. O. Herzog und W. Jancke, B. **53**, 2162 (1920); Naturw. **9**, 320 (1921).

³⁾ Vgl. H. Ambrohn, Koll. Z. **13**, 200 (1913). ⁴⁾ D. R. P. 184 201.

⁵⁾ B. **57**, 329, 750 (1924). ⁶⁾ Helv. **9**, 379 (1926).

⁷⁾ Als Dissertation d. Deutschen Techn. Hochsch. Prag am 6. November 1925 eingereicht.

Tabelle I.

Pkt.	ϑ	$\frac{\vartheta}{2}$	$\sin \frac{\vartheta}{2}$	$4 \sin^2 \frac{\vartheta}{2}$		Int.	Indices
				beob.	ber.		
A ₁	12° 24'	6° 12'	0,1080	0,04684	0,04705	schw.	010
A ₂	19° 16'	9° 38'	0,1674	0,11204	0,11204	st.	200
A ₃	24° 52'	12° 26'	0,2153	0,18544	0,18820	st.	020
I ₁	13° 14'	6° 37'	0,1152	0,05312	0,05344	schw.	101
I ₂	17° 40'	8° 50'	0,1524	0,09532	0,10049	m. st.	111
I ₃	24° 30'	12° 15'	0,2122	0,18012	0,18455	schw.	211
II ₁	22° 24'	11° 12'	0,1942	0,15092	0,14873	s. schw.	012
II ₂	29° 25'	14° 43'	0,2540	0,25816	0,26091	schw.	212
II ₀	18° 16'	9° 8'	0,1587	0,10080	0,10168	s. st.	002
III ₀	28° 30'	14° 15'	0,2462	0,24236	0,25680	s. st.	103
IV ₀	38° 28'	19° 14'	0,3294	0,43400	0,43474	m. st.	104

$$\begin{aligned}
 a &= 9,20 \cdot 10^{-8} \text{ cm} & s &= 1,2 \\
 b &= 7,10 \cdot 10^{-8} \text{ cm} & M &= 288 \text{ [C}_6\text{H}_7\text{(C}_2\text{H}_3\text{O)}_3\text{O}_2\text{]} \\
 c &= 9,76 \cdot 10^{-8} \text{ cm} & N &= 6,1 \cdot 10^{23} \\
 V &= 631 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^3 \\
 n &= \frac{V \cdot s \cdot N}{M} = \frac{631 \cdot 10^{-24} \cdot 1,20 \cdot 6,1 \cdot 10^{23}}{288} = 15,9
 \end{aligned}$$

Es sind **16** C₆H₇O₂(C₂H₃O)₃-Reste in der Zelle enthalten.

Nitrocellulose. (Vgl. Fig. 2).

$$\begin{aligned}
 4 \sin^2 \frac{\vartheta}{2} &= 0,02325 h^2 + 0,03210 k^2 + 0,02033 l^2 \\
 &\text{(Rhombische Symmetrie)}
 \end{aligned}$$

Tabelle II.

Pkt.	ϑ	$\frac{\vartheta}{2}$	$\sin \frac{\vartheta}{2}$	$4 \sin^2 \frac{\vartheta}{2}$		Int.	Indices
				beob.	ber.		
A ₁	13° 32'	6° 46'	0,117	0,05532	0,5535	s. st.	100
A ₂	17° 32'	8° 46'	0,152	0,09292	0,09300	st.	200
A ₃	20° 40'	10° 20'	0,179	0,12868	0,12840	st.	020
I ₁	16° 10'	8° 5'	0,140	0,07908	0,07568	s. schw.	111
II ₀	18° 20'	9° 10'	0,159	0,10152	0,10447	m. st.	102
III ₀	25° 55'	12° 57'	0,2241	0,20088	0,20632	st.	103
IV ₀	35° 12'	17° 36'	0,302	0,36572	0,35738	schw.	014

$$\begin{aligned}
 a &= 10,10 \cdot 10^{-8} \text{ cm} & s &= 1,58 \\
 b &= 8,56 \cdot 10^{-8} \text{ cm} & M &= 252 \text{ [C}_6\text{H}_8\text{(NO}_3\text{)}_2\text{O}_3\text{]} \\
 c &= 9,77 \cdot 10^{-8} \text{ cm} & N &= 6,1 \cdot 10^{23} \\
 V &= 845 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^3 \\
 n &= \frac{V \cdot s \cdot N}{M} = \frac{845 \cdot 10^{-24} \cdot 1,58 \cdot 6,1 \cdot 10^{23}}{252} = 32,1
 \end{aligned}$$

Es sind **32** C₆H₈(NO₃)₂O₃-Reste in der Zelle enthalten.

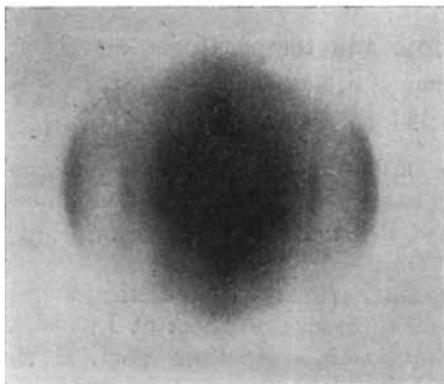


Fig. 1. Acetylierte Ramie.

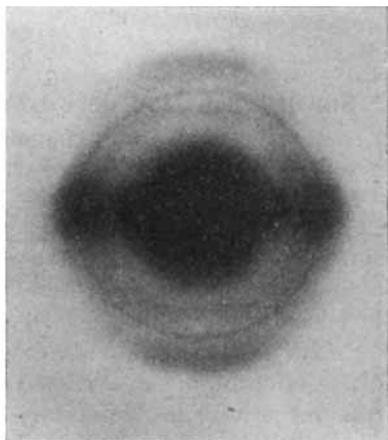


Fig. 2. Nitrierte Ramie.

Berlin-Dahlem, Kaiser Wilhelm Institut für Faserstoffchemie.

Bemerkung zur Arbeit von R. O. Herzog über Acetyl- und Nitro-cellulose¹⁾

von E. Ott.

(1. VI. 26.)

In meiner Arbeit²⁾ ist neu gezeigt worden, dass die Acetyl-cellulose sich bei Roentgenaufnahmen ganz allgemein als krystallisiert erweist. Der kleinen Anmerkung von R. O. Herzog³⁾, die die krystallinische Struktur von Acetyl-cellulosefasern in einem ganz speziellen Fall nachweist, konnte kein besonderes Gewicht beigelegt werden, da derselbe Autor in einer spätern Publikation⁴⁾ schreibt, dass das Roentgenbild der Acetatseide das eines amorphen Körpers sei.

Zürich, Physik. Institut der E. T. H. den 29. Mai 1926.

¹⁾ Die Redaktion erklärt damit die Diskussion in dieser Angelegenheit für geschlossen.

²⁾ Helv. **9**, 378 (1926).

³⁾ B. **57**, 750 (1924), eingegangen am 20. Februar 1924.

⁴⁾ Koll. Z. **35**, 201 (1924), eingegangen am 6. September 1924.

Sur la formation de l'oxyde d'azote aux températures élevées

par E. Briner, J. Boner et A. Rothen.

(24. V. 26.)

Dans la première partie d'un ensemble de recherches méthodiques sur le problème de la fixation de l'azote sous forme d'oxyde, nous avons été amenés à reprendre l'étude de la formation thermique de l'oxyde d'azote.

Sur ce sujet, il n'existe guère comme mesures systématiques que celles effectuées par *Nernst* et ses collaborateurs, *Jellinek* et *Finckh*¹⁾, qui ont étudié les deux faces de la question, soit, d'une part, la vitesse de formation de l'oxyde d'azote, et, d'autre part, les concentrations d'équilibre de ce corps à diverses températures. Comme on le verra plus loin, nous sommes parvenus à des résultats qui, sur certains points, complètent, sur d'autres modifient, toutes les données précédentes.

Nous ne ferons que signaler par quelques mentions certaines des difficultés expérimentales que nous avons dû surmonter²⁾.

Pour la production des températures élevées dans des conditions de constance suffisante, nous sommes arrêtés, après plusieurs essais avec d'autres dispositifs, à un four électrique à résistance, consistant en un fil de platine enroulé en hélice. Comme matière réfractaire pour les tubes laboratoire et les supports de l'enroulement de fil de platine, nous avons eu recours, soit au quartz, soit à une porcelaine très réfractaire, appelée *Pythagorasmasse*³⁾. Seules ces substances ont présenté aux températures élevées les qualités d'étanchéité indispensables à l'exécution de ce genre d'essais. Mais, en raison du choix même de ces matériaux, nous n'avons pu dépasser, pour des expériences précises, les températures de l'ordre de 1620°⁴⁾. Les températures ont été mesurées à l'aide d'un couple platine-platine rhodié, dont les indications s'arrêtent aussi aux limites ci-dessus données.

Nous devons cependant insister un peu plus ici sur les méthodes que nous avons adoptées pour la récupération et les analyses de l'oxyde

¹⁾ *Nernst*, Z. anorg. Ch. **45**, 926 (1905); *Finckh*; *ibid.*, **45**, 116 (1905); *Nernst*, *ibid.* **49**, 227 (1906); *Jellinek*, *ibid.*, **49**, 229 (1906).

²⁾ Pour une description détaillée, voir les publications plus étendues: thèse *Rothen*, Genève 1925; thèse *Boner*, Genève 1926, et un mémoire complet destiné à paraître dans le Journal de Chimie physique.

³⁾ Cette matière est fournie par la Maison *Haldenwanger*, à Spandau.

⁴⁾ *Nernst* et *Jellinek* ont pu opérer à des températures supérieures grâce à un tube en iridium qu'ils avaient à leur disposition; mais l'iridium exerce une action marquée sur la marche de la réaction et ne se prête par conséquent pas à une étude systématique des catalyseurs.

d'azote formé, car c'est là un point essentiel dont dépend la valeur des résultats obtenus. *Nernst* et *Jellinek* faisaient barboter l'air, après son passage dans le four, dans des absorbeurs à acide sulfurique destiné à retenir les gaz nitreux formés. Mais dans ces conditions, la récupération est loin d'être totale.

Dans des études antérieures¹⁾, sur la peroxydation de l'oxyde d'azote, nous avons reconnu effectivement que cette peroxydation qui rend l'oxyde d'azote absorbable et par conséquent dosable, est très lente aux minimas concentrations d'oxyde d'azote telles qu'elles sont réalisées dans la synthèse thermique de ce corps aux températures élevées. C'est ainsi qu'à la température de 20⁰, il faut près de 40 secondes pour arriver à peroxyder à 50% l'oxyde d'azote à la concentration de 1% dans de l'air.

Il ne faut pas compter sur un accroissement de la vitesse de peroxydation qui se produirait par suite des températures élevées, puisque, ainsi qu'on l'a aussi étudié dans ce laboratoire, la vitesse de peroxydation fait précisément exception à la règle générale, et diminue avec la température croissante²⁾.

Enfin, même si l'oxyde d'azote est entièrement peroxydé, lorsqu'il est très dilué, il n'est jamais complètement retenu par circulation dans un absorbant (acide sulfurique concentré ou lessive alcaline). C'est ainsi que *Briner*, *Nievaski* et *Wiswald*³⁾ ont constaté que lorsqu'un mélange d'azote et de peroxyde d'azote (ce dernier à la concentration relativement forte de 6%) circule au débit de 15 litres/heure dans un absorbeur de *Lunge* contenant une lessive alcaline, une proportion de 6 à 7% de peroxyde échappe à l'absorption. D'autre part, *Briner* et *Wiswald*⁴⁾ faisant circuler au débit de 50 ltrs/h, dans un absorbeur contenant de l'acide sulfurique, du peroxyde d'azote à la dilution de 1% dans l'air, ont reconnu que 86% seulement de ce peroxyde était absorbé. On voit par là l'influence du débit sur le défaut d'absorption et par conséquent la nécessité de laisser séjourner très longtemps, comme nous l'avons fait, les gaz nitreux en présence de leurs absorbants.

D'ailleurs, par des essais de contrôle, nous avons reconnu que les pertes dues à ces différentes causes d'erreur pouvaient atteindre 50% pour les dilutions d'oxyde d'azote réalisées dans la synthèse thermique de ce corps aux températures de 1600⁰ environ, dans les conditions opératoires de *Nernst* et ses collaborateurs.

¹⁾ Voir notamment, *E. Briner, W. Pfeiffer et G. Malet*, J. chim. phys. **21**, 25 (1924).

²⁾ Ce phénomène a été découvert par *Bodenstein* et *Meinecke* d'une part, et par *Foerster* et *Biltz* d'autre part; on trouvera la bibliographie de ce sujet dans le mémoire précédemment cité de *Briner, Pfeiffer et Malet*, qui ont poursuivi l'étude de cette peroxydation jusqu'à la température de -193⁰ en constatant toujours un accroissement de plus en plus fort de ces vitesses avec l'abaissement de la température.

³⁾ J. Chim. phys. **19**, 299 (1922).

⁴⁾ Voir thèse *Wiswald*, Genève 1921, p. 25.

Pour parer à cette mauvaise absorbabilité des gaz nitreux très dilués, le mélange, après avoir été soumis aux températures élevées, est dirigé dans des grands ballons collecteurs, où il est laissé en contact pendant un jour environ avec le liquide absorbant (solution concentrée de potasse caustique à 30%). Ainsi l'absorption est pratiquement totale aux dilutions réalisées dans nos expériences. L'essai suivant nous en a convaincus. 0,5 cm³ NO, introduits avec 3 litres d'air (donc à la dilution de 0,015%) dans l'un des ballons réservoirs, ont été intégralement absorbés et retrouvés par la méthode d'analyse mise en œuvre.

Celle-ci qui, vu les très faibles quantités de NO à doser, devait être à la fois sensible et précise, consiste en principe à réduire par la méthode *Devarda* les nitrates et les nitrites formés par absorption dans la solution concentrée de potasse et à distiller l'ammoniaque produite dans une solution d'acide sulfurique titré. La dilution en sulfate d'ammoniaque étant très grande, il a été impossible pour la titration de se servir d'un indicateur colorimétrique. Nous avons eu recours alors à un procédé de titration par conductométrie, en nous inspirant surtout des méthodes élaborées par le Professeur *P. Dutoit* et ses collaborateurs¹⁾. En prenant toute une série de précautions minutieusement établies, cette méthode²⁾ nous a permis d'apprécier des quantités de 0,002 cm³ d'oxyde d'azote, et de doser en se servant de la solution 0,004-n. d'acide sulfurique et de la solution 0,02-n. de potasse, 0,2 cm³ (0° et 760 mm) d'oxyde d'azote à quelques % près; sa sensibilité et sa précision répondent donc entièrement aux exigences du problème à résoudre.

En possession de ces méthodes de travail, nous avons procédé à plusieurs séries de recherches, les unes relatives à l'action des catalyseurs sur la formation de l'oxyde d'azote, question qui n'a pas fait l'objet d'études systématiques jusqu'à présent, les autres destinées à apporter les corrections nécessaires aux concentrations d'équilibre de l'oxyde d'azote, admises jusqu'à présent comme exactes.

I. ACTION DES CATALYSEURS SUR LA VITESSE DE FORMATION DE L'OXYDE D'AZOTE.

Pour débiter, nous avons cru devoir vérifier certaines assertions, d'après lesquelles l'oxyde d'azote se formerait déjà à des températures de l'ordre de 800° en présence de diverses substances agissant comme catalyseurs d'oxydation: oxyde de cobalt, de manganèse, de

¹⁾ *P. Dutoit, M. Duboux*: L'analyse des vins par volumétrie physico-chimique (1912). Voir aussi sur ce sujet: *Kolthoff*, Konduktometrische Titrationen (*Steinkopff*, 1923).

²⁾ Elle est décrite en détail dans les publications sus-mentionnées et dans une communication présentée par *A. Rothen* et *Ch. Bassoïmas* à la Société de Physique et d'Histoire Naturelle de Genève. Voir Comptes-Rendus de cette Société, p. 98 (1925).

chrôme, de nickel, de baryum, de plomb, de cérium, mélange de carbonate de manganèse et de carbonate de sodium¹). Nos essais effectués jusqu'à 1230° sur ces corps et sur d'autres tels que l'oxyde de thorium et les oxydes alcalino-terreux, ont toujours donné des résultats entièrement négatifs quant à la formation appréciable d'oxyde d'azote. Il faut donc opérer en tous cas à des températures supérieures à 1300°.

En fait, c'est à la température de 1450° seulement que nous avons pu reconnaître, après une heure, la formation d'une quantité nettement dosable (0,04 cm³) de NO, dans l'air circulant à la vitesse de 3 ltrs/heure dans un tube laboratoire comportant un volume chauffé de 4 cm³ environ, et contenant une feuille de platine agissant comme catalyseur. Dans les mêmes conditions de travail, nous avons obtenu à 1607° environ 0,72 cm³ de NO, c. à d. une quantité 15 fois plus forte.

Ce point établi, nous avons exécuté tous nos essais ultérieurs à la température de 1607° ± 5°, pour laquelle²) nous avons pu régler de manière très satisfaisante la marche de notre four. Nous groupons dans le tableau ci-après les principaux résultats qui, pour assurer la comparabilité, ont tous été effectués dans les mêmes conditions de débit (3,2 ltrs/heure), de durée (1 heure), et avec le même tube laboratoire en quartz (volume chauffé, 4 cm³).

Tube laboratoire	cm ³ de NO formés
Vide.	0,27
Avec feuille de platine iridié (20% Ir)	0,31
Avec feuille de platine pur neuf	0,80
Avec feuille de platine + ThO ₂	0,45
Avec feuille de platine + CaO ₂	0,64
Avec feuille de platine + Mélange CaO (92%), SrO (4%), BaO (4%)	1,07
Avec feuille de platine + SrO	1,09
Avec feuille de platine + BaO	2,16
Avec feuille de platine + Mélange 1 CaO + 1 SrO	3,15
1 BaO	3,15

Ainsi qu'on le voit, nous avons porté surtout notre attention sur les oxydes métalliques, et particulièrement les oxydes alcalino-terreux. Il s'agissait, en effet, d'examiner si, comme nous le présumions, il y a un certain parallélisme entre le pouvoir émissif électro-

¹) Ces substances sont signalées dans le brevet français n° 440218 et dans le brevet allemand, n° 19353.

²) Notre couple thermo-électrique a été étalonné sur les températures de fusion du nickel et du cuivre fixées respectivement à 1452° et à 1083° par les mesures les plus récentes; voir notamment Circulaire n° 35 du Bureau of Standards des Etats-Unis (1918).

nique très grand des oxydes alcalino-terreux et leur action catalytique sur la formation de l'oxyde d'azote aux températures élevées. Pour obtenir des valeurs constantes et exactes, il a fallu prendre la précaution de débarrasser les oxydes par chauffage préalable de toute trace d'humidité, celle-ci étant préjudiciable à leur activité.

Il résulte de nos essais que les oxydes étudiés se classent pour leur activité catalytique à températures élevées dans l'ordre: bioxydes de silicium, de thorium, oxydes de calcium, de strontium, de barium. Cet ordre est le même que celui dans lequel *Spanner*¹⁾ a pu classer ces oxydes d'après leur pouvoir émissif électronique.

En ce qui concerne les mélanges d'oxydes alcalino-terreux qui, comme on le sait, ont été utilisés pour les lampes de T. S. F. en raison précisément de leur grande émissivité électronique, nous avons trouvé un optimum pour le mélange à parties égales des oxydes alcalino-terreux, alors que *Spanner* a reconnu un optimum d'émissivité pour le mélange 92 CaO-4 SrO-4 BaO. Quant au platine, dont la nature chimique diffère par trop de celle des oxydes pour pouvoir leur être comparé utilement, son activité se place entre celle de l'oxyde de strontium et celle de l'oxyde de calcium.

Ainsi donc, un parallélisme apparaît bien entre ces deux sortes de phénomènes: activité catalytique aux températures élevées et pouvoir émissif électronique²⁾.

Deux interprétations peuvent être envisagées pour ce parallélisme: 1^o ce sont les électrons qui activent les molécules d'azote et d'oxygène et favorisent leurs combinaisons; 2^o les électrons n'interviennent pas directement, mais l'émission électronique et l'activité catalytique aux températures élevées seraient en relation. Par exemple, l'activité catalytique résulterait de la polarité acquise par les catalyseurs du fait du départ des électrons, c'est-à-dire des charges négatives; on sait en effet combien l'existence d'une polarité est favorable aux réactions chimiques; c'est notamment à la forte polarité de la molécule d'eau que l'on attribue son intense activité catalytique. Il n'est pas non plus interdit de penser qu'une action photochimique, concomitante au départ des électrons, puisse exercer un certain effet.

Cependant, nous avons fait plusieurs observations qui semblent militer contre une action directe des électrons; entre autres, celle que l'équilibre de formation de l'oxyde d'azote n'a pas été influencé, d'une façon appréciable dans nos essais, par la présence de corps émissifs d'électrons, alors qu'une action électronique sur la vitesse de réaction aurait dû, semble-t-il, agir aussi sur l'équilibre. Pour être fixé sur cette importante question, il faut donc attendre le résultat

¹⁾ Ann. Physik **75**, 609 (1924).

²⁾ On peut rapprocher de cette constatation le fait que les poisons entravant l'activité catalytique, exercent un effet semblable sur l'émission thermionique. *Rideal*, Bl. [4] **33**, 1340—1341 (1923).

d'autres essais dont certains sont déjà en cours d'exécution dans ce laboratoire.

Quoi qu'il en soit de ces explications, les actions catalytiques que nous avons enregistrées pour la formation thermique de l'oxyde d'azote sont intéressantes à retenir aussi du point de vue technique, car leur utilisation peut être envisagée pour la réalisation d'améliorations de rendement dans la fixation de l'azote sous forme d'oxyde¹⁾.

Il est permis en particulier de rapprocher les résultats que nous avons obtenus des indications fournies sans autre explication par un brevet, d'après lequel²⁾ l'addition aux électrodes des fours à arc d'oxyde d'aluminium et de métaux alcalino-terreux contribue à augmenter le rendement en oxyde d'azote.

II. CONCENTRATION D'ÉQUILIBRE DU GAZ OXYDE D'AZOTE AUX TEMPÉRATURES ÉLEVÉES.

Pour obtenir des valeurs exactes de ces concentrations d'équilibre, il faut, outre les précautions à prendre pour la récupération et l'analyse des quantités de *NO* formé, éviter encore le plus possible la rétrogradation, c'est-à-dire la destruction de *NO* durant son passage, du tube laboratoire proprement dit, où il a pris naissance, dans le ballon collecteur où les gaz nitreux sont absorbés par la potasse caustique.

Les zones les plus dangereuses de ce passage sont celles qui suivent immédiatement la partie chauffée du tube laboratoire, en raison des températures encore élevées que les gaz en circulation possèdent en les traversant. Selon les travaux de *Jellinek*³⁾, à 1900° absolus la vitesse de décomposition de *NO*, caractérisée par la durée de demi-réaction (temps nécessaire à la décomposition de la moitié du *NO*) est de l'ordre de $1,4 \cdot 10^{-2}$ secondes; cette vitesse est environ 100 fois plus forte que la vitesse de formation de *NO*, dont la durée de demi-réaction est 2,08 secondes. Pour réduire au minimum la rétrogradation, il faut donc que les gaz issus du tube laboratoire, où ils sont restés assez longtemps pour atteindre leur équilibre, franchissent très rapidement ces zones dangereuses.

La méthode de travail adoptée après divers perfectionnements nous a permis de réaliser ces conditions. Cette méthode consiste à laisser séjourner l'air ou le mélange azote-oxygène une dizaine de minutes dans le tube laboratoire et à aspirer ensuite brusquement le système gazeux au travers d'un capillaire très fin dans le ballon collecteur.

¹⁾ On sait que dans les meilleurs fours électriques à oxyde d'azote alimentés par l'air, le rendement ne dépasse guère 40 à 50 gr. d'oxyde d'azote au kWh (soit 80 à 100 gr. d'acide nitrique); dans ces conditions, l'énergie chimique absorbée par la formation de l'oxyde d'azote ne représente pas plus de 3 à 4% de l'énergie électrique fournie au four.

²⁾ *Rossi*, brevet français, n° 403821.

³⁾ loc. cit.

Cette opération par „bouffées“ est répétée autant de fois qu'il est nécessaire pour accumuler une quantité d'oxyde d'azote suffisante pour une analyse exacte d'après le procédé indiqué plus haut.

Connaissant le volume de la partie chauffée du tube laboratoire, le nombre des bouffées, la température de l'expérience, on a tous les éléments pour le calcul de la concentration d'équilibre. Dans trois essais effectués avec notre dispositif le plus perfectionné, nous avons obtenu pour la concentration d'équilibre de l'oxyde d'azote dans l'air et à la température de $1607^{\circ} \pm 5^{\circ}$ ($1880^{\circ} \pm 5^{\circ}$ abs.) une série de valeurs dont la moyenne **0,81%** peut être considérée comme exacte à ± 5 unités de la deuxième décimale, sont donc $0,81 \pm 0,05$. On verra d'ailleurs plus loin que cette moyenne est d'accord avec la valeur déduite de la théorie.

Dans d'autres mesures effectuées antérieurement, avec une précision inférieure, mais néanmoins absolument comparables entre elles, nous avons trouvé, en opérant sur des mélanges à volumes égaux, d'oxygène et d'azote, des quantités d'oxyde d'azote de 20% plus fortes que dans le cas de l'air. Cette amélioration du rendement est conforme à la loi d'action des masses exprimée par

$$\frac{C_{NO}^2}{C_{N_2} \cdot C_{O_2}} = K$$

qui prévoit une augmentation de 23% de la concentration d'équilibre lorsqu'on passe de l'air au mélange équimoléculaire d'azote et d'oxygène.

Comparaison de ces valeurs avec celles obtenues par Nernst et ses collaborateurs.

La connaissance exacte des concentrations d'équilibre de l'oxyde d'azote revêtant un très grand intérêt, tant théorique que technique, nous devons revenir ici, en les discutant de plus près, sur les données fournies par *Nernst* et ses collaborateurs. Ainsi que nous l'avons noté plus haut, c'étaient les seules valeurs fournies jusqu'à présent sur ce sujet, et, à ce titre, elles étaient devenues en quelque sorte classiques.

Pour la commodité de la discussion, nous reproduisons ci-après le tableau dans lequel *Nernst* a réuni¹⁾ les données trouvées dans son laboratoire, en adjoignant à ce tableau les valeurs que nous avons obtenues, ainsi que les vérifications théoriques qu'elles comportent.

Considérons en premier lieu les valeurs expérimentales enregistrées aux températures les plus élevées, soit 2580° et 2675° absolus. Ces valeurs ont été obtenues par *Nernst* et *Finckh*²⁾ en utilisant la méthode dite des explosions. Sur l'exactitude de ces valeurs, il convient de faire toute réserve. En effet, les températures, qui ont dû

¹⁾ Z. anorg. Ch. **49**, 227 (1906).

²⁾ Z. anorg. Ch. **45**, 117 (1905); *ibid.*, **45**, 122 ou 123 (1905).

être calculées, sont douteuses, et l'application des principes de la mécanique chimique des systèmes thermiquement homogènes, aux conditions réalisées pendant un instant très court de l'explosion, ne va pas sans des hypothèses accessoires que *Nernst* lui-même qualifie de plus ou moins osées¹). Restent les expériences faites aux températures inférieures par circulation de l'air dans des tubes laboratoire en porcelaine, platine et iridium, mais ces résultats sont affectés par plusieurs causes d'erreur: d'abord, la rétrogradation de l'oxyde d'azote à la sortie du tube laboratoire, puis, surtout, les imperfections, soulignées plus haut, des méthodes d'absorption par barbotage des gaz nitreux et d'analyse de ces gaz, adoptées par *Nernst* et ses collaborateurs.

Tableau

tempér. absolues <i>T</i>	Tableau de <i>Nernst</i>		Concentrations <i>x</i> calculées par <i>Briner</i> , <i>Boner</i> et <i>Rothen</i> au moyen de:	Concentrations <i>x</i> calculées au moyen de la formule
	Concentrations <i>x</i> trouvées par <i>Nernst</i> , <i>Jellinek</i> et <i>Finckh</i>	Concentrations <i>x</i> calculées par <i>Nernst</i> au moyen de: $\log \frac{C^2 NO}{C_{N_2} \cdot C_{O_2}}$ $= \frac{-9452}{T} + 1,0884$	$\log \frac{C^2 NO}{C_{N_2} \cdot C_{O_2}}$ $= \frac{-9452}{T} + 1,63$	$\log \frac{C^2 NO}{C_{N_2} \cdot C_{O_2}}$ $= \frac{-9452}{T} + 1,6$ tirée du théorème de <i>Nernst</i>
1500	—	0,10	0,19	0,18
1700	—	0,23	0,44	0,43
1811	0,37	0,35	0,65	0,63
1877	0,42	0,43	0,80	0,78
1880	—	—	0,81	0,79
2033	0,64	0,67	1,25	1,20
2195	0,97	0,98	1,86	1,82
2580	2,05	2,02	3,89	3,81
2675	2,23	2,35	—	—
2900	—	3,18	—	—
3000	—	3,57	—	—
3200	—	4,39	—	—

Si nous comparons la valeur 0,81% à 1880° absolus que nous avons obtenue, dans des conditions indemnes des causes d'erreur précitées, à la valeur 0,42% trouvée par *Nernst* et ses collaborateurs pour la température très voisine 1877°, il faut conclure que les résultats, jusqu'ici admis comme base de l'étude de la synthèse thermique de NO, doivent être modifiés dans le sens d'une forte augmentation (près de 100%).

¹) *Nernst*, Z. anorg. Ch. **45**, 128 (1905).

Valeurs calculées des proportions d'équilibre d'oxyde d'azote aux températures élevées.

Les modifications à apporter aux valeurs expérimentales nous ont conduits à réviser les valeurs dites calculées ou théoriques proposées par divers auteurs, notamment par *Nernst* et ses collaborateurs, pour les concentrations d'équilibre d'oxyde d'azote aux températures élevées.

Dans son mémoire souvent cité, *Nernst* applique¹⁾ la formule bien connue des isochores de *van'tHoff*:

$$\log^{10} \frac{K_0}{K} = \frac{Q (T_0 - T)}{4,571 (T_0 - T)} ;$$

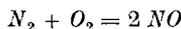
elle résulte de l'intégration de $\frac{d \ln K}{dT} = - \frac{Q}{RT^2}$

qui donne $\ln K = - \frac{Q}{RT} + \text{const.}$

Dans ces relations, K est la constante d'équilibre

$$K = \frac{C_{NO}^2}{C_{N_2} \cdot C_{O_2}}$$

de la réaction:



et Q la tonalité thermique de cette réaction. ($Q = -43200$ cal.).

Pour simplifier, cette intégration a été faite en supposant que Q ne varie pas avec la température, ce qui revient à considérer que les chaleurs spécifiques (chaleurs moléculaires) de l'oxyde d'azote formé, de l'azote et de l'oxygène, se compensent de même que les coefficients de température de ces chaleurs. Effectivement, d'après ce que l'on sait des chaleurs moléculaires de l'oxyde d'azote, de l'azote et de l'oxygène, cette simplification est admissible, si les températures ne sont pas par trop élevées.

En remplaçant Q par sa valeur et K_0 par la valeur expérimentale obtenue pour une température T_0 , *Nernst* arrive à la formule ci-dessous:

$$\frac{1}{2} \log K = \frac{-4726}{T} + 0,5442^2), \text{ ou } \log K = \frac{-9452}{T} + 1,0884$$

qui donne K pour toutes les températures.

Les proportions en % formées d'oxyde d'azote (x) dans l'air se calculeront en tenant compte de la relation entre K et x .

$$K = \frac{x^2}{\left(79,2 - \frac{x}{2}\right) \left(20,8 - \frac{x}{2}\right)}$$

¹⁾ Z. anorg. Ch. **49**, 226 (1906).

²⁾ Z. El. Ch. **12**, 528 (1906). Dans cet article, le chiffre 0,326 est erroné, et doit être remplacé par 0,5442.

qui, simplifiée, donne :

$$\sqrt{K} = \frac{x}{40,8 (1 - 0,0152 x)}$$

C'est en se servant de l'expression ci-dessus que *Nernst* a calculé les chiffres figurant dans la colonne 3 du tableau, en extrapolant jusqu'à la température de 3200° absolus¹⁾.

Au sujet de la validité de cette extrapolation et de celle poussée encore plus loin que l'on trouve dans la littérature²⁾, il faut faire toutes réserves. Ainsi qu'on l'a fait remarquer³⁾, à partir de certaines températures (peut-être même déjà à partir des températures de l'ordre de 2500° absolus), la dissociation des molécules d'azote et d'oxygène, non prise en considération par *Nernst*, commence à faire sentir ses effets, ce qui change complètement les conditions du problème. A ces températures, les oxydes d'azote ne sont donc plus seulement formés par réaction endothermique des molécules d'azote et d'oxygène, mais par réactions des atomes d'azote avec des atomes d'oxygène, ou des atomes d'azote ou d'oxygène avec des molécules d'oxygène ou d'azote. Les réactions à partir des atomes étant exothermiques⁴⁾, il s'ensuit que les concentrations d'équilibre d'oxyde d'azote en fonction des températures doivent passer par un maximum.

Pour en revenir aux valeurs calculées par *Nernst* au moyen de la formule des isochores, du fait que la constante d'intégration a été éliminée par l'introduction dans la formule de la valeur expérimentale K_0 (erronée pour les raisons indiquées plus haut) pour la température T_0 , il fallait s'attendre à un certain accord entre le calcul et l'observation pour les autres valeurs affectées d'erreurs semblables. Il n'est donc pas étonnant d'enregistrer une concordance satisfaisante entre les valeurs expérimentales de *Nernst* et ses collaborateurs (colonne 2) et les valeurs calculées ainsi, telles qu'elles figurent dans la colonne 3.

Comme nous l'avons déjà relevé, la valeur 0,42%, donnée pour la température 1880° absolus, est en désaccord très marqué avec celle (0,81%) que nous avons trouvée. En raison des garanties d'exactitude que cette dernière présente, c'est elle qui doit être choisie pour l'élimination de la constante d'intégration dans la formule des isochores. En remplaçant dans cette formule K_0 par $3,98 \times 10^{-4}$, qui est le chiffre correspondant à la valeur $x = 0,81\%$ enregistrée comme

¹⁾ Z. El. Ch. **12**, 528 (1906). Dans cet article, le chiffre 0,326 est erroné, et doit être remplacé par 0,5442.

²⁾ *Haber et Koening*, Z. El. Ch. **13**, 725 (1907), proposent l'expression :

$$\frac{1}{2} \lg K = -\frac{4730}{T} + 0,537$$

avec laquelle ils ont calculé les proportions d'équilibre jusqu'à la température de 9200°.

³⁾ *E. Briner*, J. chim. phys. **12**, 109 (1914).

⁴⁾ *E. Briner*, J. chim. phys. **12**, 112 (1914).

concentration d'équilibre à la température de 1880° absolus, on arrive à la formule figurant en tête de la colonne 4 du tableau; elle a servi à calculer les valeurs x de cette colonne. Pour nous tenir dans les limites permises, nous arrêtons l'extrapolation à la température absolue 2675°. Nous soulignons encore que les valeurs que nous avons trouvées ainsi sont presque le double de celles qui ont été données par *Nernst* et ses collaborateurs, et admises jusqu'à présent comme exactes.

Ce qui est particulièrement intéressant et important du point de vue strictement théorique, c'est la confrontation des valeurs expérimentales avec celles que l'on calcule au moyen du théorème de *Nernst*. On sait que, grâce à ce théorème¹⁾, la constante d'intégration de l'équation des isochores peut être déduite à partir de grandeurs désignées du nom de constantes chimiques, qui sont calculables en fonction de tensions de vapeur ou des chaleurs latentes de vaporisation des constituantes des systèmes. Dans ces conditions, l'équilibre d'un système peut être entièrement déterminé a priori si l'on se donne les caractéristiques thermiques du système, soit la tonalité thermique de la réaction dont il est le siège, les chaleurs spécifiques et les tensions de vapeur ou les chaleurs de vaporisation de ses constituants.

Si l'on admet comme plus haut entre les gaz réagissants une compensation pour les chaleurs spécifiques de même que pour les variations de ces chaleurs spécifiques avec la température, l'équation se réduit à :

$$\ln K = - \frac{Q}{RT} + \Sigma \nu C$$

Elle montre que la constante d'intégration de la formule des isochores se trouve exprimée par la somme des constantes chimiques $\Sigma \nu C$. C'est la formule simplifiée proposée par *Nernst*²⁾ et appliquée par *Pollitzer*³⁾.

Les constantes chimiques s'obtiennent, comme on l'a déjà dit, à partir des tensions de vapeur ou, plus simplement, à partir du quotient de *Trouton* $\frac{\lambda}{T}$ de la chaleur latente moléculaire de vaporisation par la température absolue d'ébullition à la pression atmosphérique, à l'aide de l'équation :

$$C = 0,14 \frac{\lambda}{T}$$

¹⁾ *Nernst* a exposé le mode d'établissement et les applications de son théorème dans sa „Theoretische Chemie“, et les traductions françaises de cet ouvrage publié sous le nom de *Traité de Chimie générale*. Voir notamment p. 321 de l'édition française de 1923 (Librairie *Hermann*, Paris). On doit à *Pollitzer* un ouvrage consacré principalement au théorème de *Nernst* et ses applications: *Die Berechnung chemischer Affinitäten nach dem Nernst'schen Wärmetheorem* (Stuttgart, 1912). Dans cet ouvrage, l'application du théorème de *Nernst* à la synthèse thermique de l'oxyde d'azote est exposée p. 83 et 84.

²⁾ *Traité de Chimie générale*, p. 342.

³⁾ loc. cit., p. 83.

Pour ces constantes chimiques, *Nernst* donne, pour l'azote, l'oxygène et l'oxyde d'azote¹⁾ respectivement les valeurs 2,6, 2,8 et 3,5, dont la somme algébrique est: $-2,6-2,8+2 \times 3,5^2$.

Tout calcul fait, on arrive aussi à l'équation:

$$\log K = \frac{-9452}{T} + 1,6$$

qui donnera la constante d'équilibre en fonction de la température, ou à l'équation:

$$\log x = \frac{-4725}{T} + 2,41$$

qui donnera la proportion d'oxyde d'azote formé aux diverses températures.

C'est cette dernière expression qui a été utilisée par *Pollitzer*. Au lieu de calculer x en fonction de la température, cet auteur considère dans son tableau, que nous reproduisons ci-dessous, les valeurs de la température correspondant à des proportions données d'oxyde d'azote. On notera les différences relativement grandes entre valeurs calculées et valeurs observées. Ces différences sont encore plus grandes, si l'on corrige une erreur de calcul de *Pollitzer*, comme on le voit par la confrontation entre les valeurs observées et les valeurs figurant dans les 2 colonnes ajoutées au tableau de *Pollitzer*.

x %	T des essais	T calculé par <i>Pollitzer</i>	ΔT	T calculé corrige	ΔT
0,37	1811	1724	83	1663	148
0,64	2033	1890	143	1815	218

Malgré ces fortes divergences entre valeurs observées et valeurs calculées, les auteurs qui se sont occupés de la question, paraissent avoir considéré comme acceptable le résultat de l'application du théorème de *Nernst*. Or, le désaccord aurait sans doute retenu davantage l'attention, si l'on avait calculé, comme c'eût été rationnel, les constantes d'équilibre ou les proportions formées d'oxyde d'azote en fonction de la température, et non pas l'inverse. Voici les chiffres que l'on obtient en faisant ce calcul:

¹⁾ loc. cit., p. 340.

²⁾ On doit doubler la valeur de la constante chimique de NO puisque l'équation se rapporte à la formation de 2 molécules de NO. Les valeurs plus exactes des chaleurs de vaporisation de N_2 et O_2 (voir tables de *Landolt-Börnstein*) donnent pour les constantes chimiques de ces corps, respectivement, 2,5 et 2,9. Combinées avec la constante chimique de NO, 3,5 confirmée dernièrement par *Henglein* et *Krüger* (*Z. anorg. Ch.*, **130**, 181 [1923]), elles fournissent pour la somme algébrique des constantes chimiques, la même valeur, 1,6.

T	x % trouvé par <i>Nernst</i> à la temp. T	x % calculé par le théorème de <i>Nernst</i> pour la temp. T
1811	0,37	0,63
2033	0,64	1,22

Comme on le voit, les divergences sont alors autrement plus accusées, ce à quoi on pouvait s'attendre, car, K et x étant des fonctions exponentielles de la température, celle-ci ne subira que des variations en progression arithmétique, c'est à dire très atténuées vis-à-vis des variations en progression géométrique qu'éprouvent K et x . En fait, les valeurs de x et de K , calculées au moyen du théorème de *Nernst* (colonne 5 du tableau), sont près de 100% plus élevées que celles observées par *Nernst* et ses collaborateurs.

Il faut donc conclure de cet examen que, si les valeurs observées par *Nernst* et ses collaborateurs avaient été exactes, la validité du théorème de *Nernst*, appliqué à la manière habituelle, se fût trouvée en défaut. Mais, en prenant, au lieu des dites valeurs, celle de 0,81% que nous avons établie pour 1880° abs. dans de meilleures conditions expérimentales, on constate un accord satisfaisant avec le chiffre (0,79) donné par le théorème de *Nernst*; ce théorème reçoit donc une confirmation de plus. Ainsi, pour le calcul des proportions d'oxyde d'azote formé dans l'air aux températures élevées, on pourra se servir indifféremment de la formule de *van't Hoff*, dans laquelle la constante d'intégration a été éliminée par l'introduction de notre valeur expérimentale, ou de la formule déduite par voie entièrement théorique du théorème de *Nernst*¹⁾ (voir colonnes 4 et 5 du tableau comparatif).

Il y a lieu de rectifier aussi les valeurs de l'affinité chimique telles qu'elles ont été calculées par *Lewis* et *Randall*²⁾ pour la formation de NO d'après les concentrations d'équilibre de ce corps déterminées par *Nernst* et ses collaborateurs. On sait que l'affinité est mesurée par l'énergie libre, c'est-à-dire par le travail maximum qu'une réaction peut effectuer. En tenant compte de la valeur que nous avons trouvée pour la constante d'équilibre à la température de 1880°, valeur qui est d'accord avec celle déduite du théorème de *Nernst*, l'affinité relative à la formation d'une molécule d'oxyde d'azote à la température de 15° doit être ramenée de -20 850 cal. à -20 480 cal.

Pour compléter cet exposé du problème mathématique, nous ajouterons ci-dessous la formule qui permet de calculer les propor-

¹⁾ On remarquera la concordance entre la constante d'intégration (1,6) tirée du théorème de *Nernst* et celle déduite en introduisant notre valeur expérimentale (1,63) dans la formule des isochores.

²⁾ Thermodynamics and the free energy of chemical substances (New York, 1923), p. 559.

tions formées d'oxyde d'azote, non pas seulement dans l'air, mais dans un mélange quelconque d'azote et d'oxygène.

$$\log x = -\frac{4726}{T} + \frac{1,6 + \log [C_{N_2} \cdot C_{O_2}]}{2}$$

Cette formule appliquée notamment au mélange équimoléculaire d'azote et d'oxygène, donne, comme on l'a indiqué plus haut, en vertu de la loi d'action des masses, des proportions d'oxyde d'azote de 23% supérieures à celles réalisées dans l'air, fait qui a été confirmé par nos essais.

Ainsi donc — ceci comme conclusion générale de notre étude —, c'est sur ces données nouvelles, fondées sur l'expérience et d'accord avec la théorie, qu'il importe de discuter le problème de la fixation de l'azote sous forme d'oxyde aux températures élevées. D'après ces données, les concentrations d'équilibre sont beaucoup plus fortes que celles admises jusqu'à présent, mais, par suite de la vitesse de rétrogradation de NO qui s'accroît énormément avec la température, il faut, pour bénéficier des températures élevées, réduire autant que possible les zones de rétrogradation; autrement dit, il convient de mettre en œuvre un dispositif chaud-froid très efficace. A ce point de vue, la flamme très chaude de l'arc jaillissant entre électrodes métalliques, bien que son action ne soit pas exclusivement thermique, permet de réaliser de très bonnes conditions de travail, ce qui explique le succès de la synthèse de l'oxyde d'azote au moyen de l'arc vis-à-vis des autres modes de synthèse thermique de ce gaz.

RÉSUMÉ

Le problème expérimental posé consistant en la détermination, de manière plus exacte qu'on ne l'avait fait jusqu'à présent, des petites quantités d'oxyde d'azote formé aux températures élevées, nous avons été amenés à perfectionner les méthodes de travail et l'appareillage qui conviennent à ce genre de mesures.

Les résultats obtenus dans la première partie du travail ont établi un parallélisme entre l'action accélératrice sur la vitesse de formation de NO de certains corps (tels que le mélange d'oxydes alcalino-terreux employé pour les lampes de T. S. F.) et leur pouvoir émissif électronique, en ce sens que l'activité catalytique des oxydes étudiés croît dans l'ordre: SiO_2 , ThO_2 , CaO , SrO , BaO , qui est précisément celui dans lequel croît le pouvoir émissif électronique. Diverses interprétations ont été envisagées pour expliquer ce parallélisme.

Une action catalytique sur la formation d'oxyde d'azote est tout particulièrement intéressante à retenir au point de vue des améliorations possibles de rendement à réaliser dans la fixation électrochimique de l'azote sous forme d'oxyde.

La deuxième partie de ce travail a porté sur la détermination des proportions d'équilibre d'oxyde d'azote aux températures élevées. Sur ce sujet, il n'existait guère que les mesures de *Nernst* et de ses collaborateurs, mesures qui sont entachées de plusieurs causes d'erreur que nous signalons. En évitant ces causes d'erreur, nous avons trouvé dans plusieurs essais, à la température de $1607^{\circ} \pm 5^{\circ}$ et pour la concentration d'équilibre de l'oxyde d'azote, des chiffres dont la moyenne est $0,81\% \pm 0,05$.

Il découle de ce résultat que les valeurs fournies par *Nernst* et ses collaborateurs doivent être modifiées notablement dans le sens d'une augmentation de plus de 100%. La valeur que nous avons trouvée est en bon accord avec celle que l'on obtient en appliquant correctement la formule déduite du théorème de *Nernst*.

C'est donc sur les nouvelles données que nous avons établies, fondées sur l'expérience d'accord avec la théorie, qu'il importera de discuter le problème de la fixation d'azote sous forme d'oxyde aux températures élevées.

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

Laboratoire de Chimie technique et théorique de
l'Université de Genève, Mai 1926.

Notiz über die Darstellung von Kaliumphenolat

von Hans Erlenmeyer.

(27. V. 26.)

Bei Anlass einer Untersuchung, die als Ausgangsstoff reines Kaliumphenolat benötigte, hatte ich Gelegenheit, die in der Literatur angegebenen Verfahren zur Darstellung dieses Präparates kennen zu lernen und selbst eine etwas vereinfachte Darstellungsmethode auszuarbeiten.

Von den Arbeiten, die nicht nur die Bildung, sondern auch die Darstellung dieses Stoffes betreffen, seien die Angaben von *Romei*¹⁾, *Hartmann*²⁾ und *de Forcrand*³⁾ erwähnt.

Romei erhält Kaliumphenolat sowohl durch Einengen einer alkoholischen Lösung der Komponenten, Kaliumhydroxyd und Phenol, als auch durch Auflösen von festem Kaliumhydroxyd in geschmolzenem Phenol. Für das so erhaltene Produkt gibt er eine auf C_6H_5OK , H_2O stimmende Analyse an.

¹⁾ Bl. [2] 11, 121 (1869).

²⁾ J. pr. [2] 16, 36 (1877).

³⁾ Ann. chim. [6] 30, 62 (1893).

Hartmann stellte das Phenolat her durch direkte Einwirkung von metallischem Kalium auf Phenol. Er beschreibt sein Präparat als ein dunkelgefärbtes Produkt und betont insbesondere die Schwierigkeit, aus Lösungen ein reines Präparat zu erhalten.

De Forcrand, der das Kaliumphenolat für thermochemische Messungen benötigte, behauptet wohl mit Recht, dass alle diese Methoden zu keinem reinen Salz führen. Er schreibt wörtlich: „Je crois pouvoir dire que jusqu'ici le phénol potassé et le phénol sodé n'étaient pas connus“. Er stellte seinerseits das Phenolat her aus Kaliumäthylat und Phenol.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass, abgesehen von den Unannehmlichkeiten, die das Arbeiten mit grösseren Mengen von Kalium mit sich bringt, keines dieser Verfahren es erlaubt, das Endprodukt einer Reinigung zu unterwerfen, so dass bei nicht genau richtigen Mengenverhältnissen und bei nicht absolut reinem Ausgangsmaterial ein evtl. verbleibender Überschuss einer Komponente nicht beseitigt werden kann, bezw. erst durch eine Analyse festzustellen ist.

Diesen Übelständen konnte nun begegnet werden, indem es gelang, eine schön in Blättchen krystallisierende, beständige Verbindung des Kaliumphenolats mit zwei Molekeln Krystallwasser zu erhalten. Die Verbindung lässt sich leicht aus Wasser umkrystallisieren und ist rein auch an feuchter Luft recht beständig, d. h. zerfließt erst im Verlauf mehrerer Tage. Die so erhaltenen, auf dem Tonteller getrockneten Krystalle geben leicht bei vorsichtigem Erwärmen im Wasserstoffstrom ihre beiden Molekel Wasser ab und hinterlassen eine schön weiss krystallisierte Schmelze von wasserfreiem, reinen Kaliumphenolat.

Beschreibung der Darstellung.

In einem weiten Reagenzglas wird Kaliumhydroxyd durch Erhitzen zum Schmelzen gebracht und sodann mit ungefähr der äquivalenten Menge von geschmolzenem Phenol unter ständigem Schütteln vermischt. In die homogene Schmelze taucht man einen Glasstab ein, womit sofort die Krystallisation eingeleitet wird; in wenigen Sekunden erstarrt der ganze Inhalt und kann nun leicht an dem Glasstab herausgezogen werden. Das Reaktionsprodukt wird in möglichst wenig heissem Wasser gelöst. Aus der Lösung scheiden sich alsdann beim Abkühlen ziemlich grosse weisse Krystallblätter ab.

Nach sorgfältigem Trocknen auf Ton ergab die Analyse:

1,6770 gr Subst. verbrauchten	100,45 cm ³ 0,1-n. HCl	
0,4807 gr Subst. verloren	0,1021 gr H ₂ O	
C ₆ H ₅ · OK + 2H ₂ O	Ber. K 23,26	H ₂ O 21,41%
	Gef. „ 23,42	„ 21,24%

Die Kaliumbestimmung des im Wasserstoffstrom entwässerten Salzes ergab:

0,4424 gr Subst. verbrauchten 33,50 cm³ 0,1-n. HCl
 $C_9H_5 \cdot OK$ Ber. K 29,59% Gef. K 29,61%

Das so erhaltene wasserfreie Kaliumphenolat ist in wasserfreiem Äther und wasserfreiem Pyridin unlöslich. Präparate mit geringem Wassergehalt verraten sich sogleich durch ihre Löslichkeit in Pyridin, in dem dann die Hydroxylionen leicht nachgewiesen werden können. Umgekehrt lässt sich auch die Wasserfreiheit des Pyridins auf diese Weise leicht ermitteln.

Basel, Anstalt für Anorganische Chemie.

Zur Kenntnis der Flechtenbestandteile I. Die Konstitution des Atranorins

von Alexander St. Pfau.

(28. V. 26.)

Im Jahre 1877 isolierten *E. Paternò* und *A. Oglialoro*¹⁾ aus der Flechte *Lecanora atra* (Huds.) *Ach.*²⁾ eine Substanz vom Smp. 190°, der sie, um ihre Herkunft, andererseits ihre Ähnlichkeit mit Lecanorsäure, zu betonen, den Namen Atranorsäure gaben³⁾. In der Folge wurde diese Substanz von *W. Zopf* und *O. Hesse* noch in vielen anderen Flechten aufgefunden, so dass sie gegenwärtig zu den verbreitetsten Flechtenstoffen zählt⁴⁾: es sind bis jetzt ungefähr 80 Flechtenarten bekannt, in denen sie vorkommt.

Die von *Paternò* und *Oglialoro* ermittelte Bruttoformel $C_{19}H_{18}O_8$ erwies sich durch spätere Untersuchungen als richtig.

*Paternò*⁵⁾ erhielt durch Erhitzen der Atranorsäure mit Wasser auf 150° zwei Substanzen: Atranorinsäure $C_9H_{10}O_4$, in heissem Wasser leicht lösliche Nadeln vom Smp. 100—101°, sowie Atrarsäure $C_{10}H_{16}O_8$, in heissem Wasser unlösliche Blättchen vom Smp.

¹⁾ G. 7, 189 (1877).

²⁾ Die Nomenklatur der Flechten erfolgt hier durchwegs nach dem System von *Zahlbruckner* (*Engler und Prantl*, Natürliche Pflanzenfamilien 1898—1907).

³⁾ *O. Hesse* (*J. pr.* [2] 57, 280 [1898]) zeigte, dass schon viel früher *Möller* und *Strecker* (*A.* 113, 77 [1860]) die Atranorsäure bei einer Untersuchung der Flechte *Letharia vulpina* (*L.*) *Wainio* unter den Händen gehabt hatten.

⁴⁾ Lit. vgl. *Zopf*, Die Flechtenstoffe, 1907, S. 225; *Hesse*, Die Flechtenstoffe, in *Abderhalden's* Biochemischem Handlexikon, Bd. 7, 1910, S. 59. Spätere Arbeiten über Vorkommen in Flechten: *O. Hesse*, *J. pr.* [2] 83, 24—27, 45—47, 49, 72, 85—87, 89—92 (1911); *J. pr.* [2] 92, 430—431, 438, 459, 464 (1915); *J. pr.* [2] 94, 227, 232—237 (1916).

⁵⁾ G. 12, 256 (1882).

140—141°; ausserdem beobachtete er die Bildung von Kohlensäure. Beim Kochen mit Barytwasser entstanden Nadeln vom Smp. 115 bis 118°, die er für ein Gemisch der beiden Substanzen hielt.

W. Zopf¹⁾ isolierte die Atranorsäure aus verschiedenen Flechten und brachte die krystallographischen Konstanten; den Smp. fand er zu 195—197°.

Durch Erhitzen mit Wasser erhielt er die beiden von *Paternò* beobachteten Substanzen.

Beim Erhitzen mit abs. Alkohol auf 150° oder am Rückfluss entstand eine Substanz $C_{22}H_{24}O_{10}$ vom Smp. 113—114°, der er den Namen Hämatommsäure beilegte²⁾. Auf analoge Weise gelangte er durch Behandeln mit Methylalkohol zu einer Substanz $C_{21}H_{22}O_{10}$ vom Smp. 146—147°, die er Hämatomminsäure nannte und mit n. Propylalkohol zur Ommatinsäure vom Smp. 75°. Von der Formel $C_{20}H_{18}O_9$ für die Atranorsäure ausgehend, betrachtete er diese drei Substanzen als Ester einer durch Wasseranlagerung an Atranorsäure entstehenden Säure $C_{20}H_{20}O_{10}$.

In seiner nächsten Veröffentlichung gab Zopf³⁾ der Atranorsäure wiederum die Zusammensetzung *Paternò*'s $C_{19}H_{18}O_8$, der Hämatommsäure aber $C_{11}H_{12}O_5$, ohne auf deren Bildungsweise näher einzugehen.

Fast gleichzeitig mit dieser Arbeit Zopf's erschien eine Veröffentlichung von O. Hesse⁴⁾, der die Atranorsäure aus mehreren anderen Flechten gewann. Er fand, dass ihr entschieden der Charakter einer Säure abging und änderte daher ihren Namen in Atranorin um. Den Smp. gab er zu 190—191° an, die Zusammensetzung $C_{19}H_{18}O_8$. Mit Hilfe der Methode von Zeisel ermittelte er das Vorhandensein einer Methoxygruppe. Durch Erhitzen des Atranorins mit verdünnter Essigsäure erhielt er eine neue Säure $C_{18}H_{18}O_9$ vom Smp. 157°, der er den Namen Atranorinsäure beilegte⁵⁾.

Weiter untersuchte Hesse das Verhalten des Atranorins gegen Wasser bei 150° und erhielt dabei die beiden von *Paternò*, sowie von Zopf beobachteten Substanzen. Er fand, dass die Atranorinsäure *Paternò*'s nicht die Zusammensetzung $C_9H_{10}O_4$, sondern $C_7H_8O_3$ besass und mit dem von ihm früher beschriebenen Physciol⁶⁾ identisch war; die Atrarsäure war nicht $C_{10}H_{16}O_8$, sondern $C_{10}H_{12}O_4$ und identisch mit dem gleichfalls von Hesse früher beschriebenen Physcianin⁷⁾. Den ersten Körper betrachtete er als ein dreiwertiges Phenol, das Physcianin als den Methyleneester der β -Orcin-carbonsäure.

¹⁾ A. 288, 41 (1895).

²⁾ Sie war schon von *Paternò* und *Ogialoro* (loc. cit.) auf gleiche Weise erhalten worden, sie hatten sie jedoch nicht näher untersucht; der Name stammt von der Flechte *Haematomma coccineum* (Pers.) Kbr., aus welcher Zopf die Substanz zuerst isoliert hatte.

³⁾ A. 295, 224 (1897).

⁴⁾ B. 30, 358 (1897).

⁵⁾ Um Verwechslungen mit der Atranorinsäure *Paternò*'s vorzubeugen, schlug Zopf (Flechtenstoffe, S. 231) für diese Säure den Namen Atrinsäure vor.

⁶⁾ A. 284, 190 (1895).

⁷⁾ A. 284, 188 (1895).

Beim Behandeln des Atranorins mit Alkoholen erhielt *Hesse* die von *Zopf* beobachteten Ester. Um ihre gemeinsame Beziehung anzu-
deuten, benannte er die ihnen zugrunde liegende Säure, nach den
Analysenresultaten der Ester $C_{11}H_{10}O_6$, Hämatommsäure. Die
Hämatommsäure *Zopf's* war also danach Hämatommsäure-äthyl-
ester $C_{13}H_{14}O_6$, die Hämatommsäure *Zopf's* Hämatommsäure-
methylester $C_{12}H_{12}O_6$. Gleichzeitig beobachtete *Hesse* die Ent-
stehung einer anderen Substanz vom Smp. 142° , die er als Methyl-
äther des oben erwähnten Physciols $C_7H_8O_3$ betrachtete; er gab ihr
den Namen Methyl-physciol und die Zusammensetzung $C_8H_{10}O_3$.

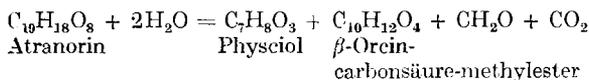
Im gleichen Jahre brachte *Hesse* einige Berichtigungen¹⁾. Der
Hämatommsäure-methylester besass nicht die früher mitgeteilte Zu-
sammensetzung $C_{12}H_{12}O_6$, sondern $C_{10}H_{10}O_5$ (gleiche Prozentzahlen),
der Äthylester $C_{11}H_{12}O_5$, die hypothetische Hämatommsäure also
 $C_9H_8O_5$. Die beim Kochen des Atranorins mit Alkoholen neben den
Hämatommsäure-estern entstehende Substanz vom Smp. 142° war
nicht Methyl-physciol, sondern Physcianin (β -Orcin-carbonsäure-
methylester) $C_{10}H_{12}O_4$.

1898 erschien die letzte Arbeit *Hesse's* über das Atranorin²⁾, die
in der Hauptsache seine bisherigen Resultate bestätigte. Die Zer-
setzung des Atranorins in Physciol und β -Orcin-carbonsäure-methyl-
ester liess sich danach auch durch Erhitzen mit Eisessig bewerkstelligen.
Beim Kochen mit Barytwasser entstanden Physciol, Methylalkohol,
 β -Orcin und Kohlensäure.

Für das Physciol (Atranorinsäure von *Paternò*), $C_7H_8O_3$,
Nadeln vom Smp. 104 — 105° , nahm *Hesse* die Struktur I an, haupt-
sächlich aus dem Grunde, dass die Ferrichlorid-reaktion anders als
bei den in den Flechten vorkommenden Orcin-derivaten ausfiel: jene
geben im allgemeinen violette Färbungen, das Physciol eine blau-
grüne. Er betrachtete es daher nicht als Oxy-orcin, sondern als
Oxy-kresorein oder Methyl-phloroglucin.

Der β -Orcin-carbonsäure-methylester (Atrarsäure von
Paternò, Ceratophyllin, Physcianin von *Hesse*³⁾), $C_{10}H_{12}O_4$, ent-
hielt eine Methoxylgruppe und lieferte bei der Behandlung nach *Zeisel*
 β -Orcin vom Smp. 161° und Kohlensäure, womit seine Struktur be-
wiesen wurde.

Für die Zersetzung des Atranorins beim Erhitzen mit Wasser
stellte *Hesse* folgende Gleichung auf, wobei er die Bildung von Formal-
dehyd annahm, den er allerdings nicht fassen konnte:

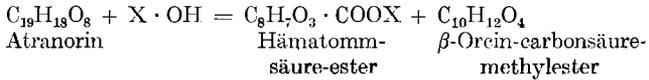


¹⁾ B. 30, 1984 (1897).

²⁾ J. pr. [2] 57, 280 (1898).

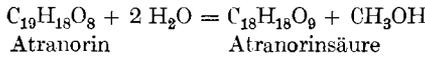
³⁾ A. 119, 365 (1861); A. 224, 188 (1895).

Was das Verhalten des Atranorins zu Alkoholen anbetraf, bestätigte *Hesse* ebenfalls seine früheren Angaben. Diese Zersetzung interpretierte er nach der Gleichung

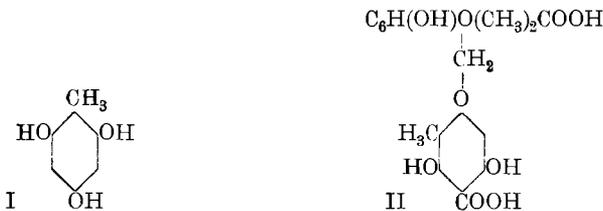


Mit Isoamylalkohol entstand Hämatommensäure-isoamylester $C_8H_7O_3 \cdot COO \cdot C_5H_{11}$ vom Smp. 54°. Bei 12-stündigem Erhitzen des Hämatommensäure-äthylesters mit Eisessig auf 150° bildete sich Physciol und Kohlensäure; bei 1/2-stündigem Kochen mit Barytwasser blieb der Ester unverändert.

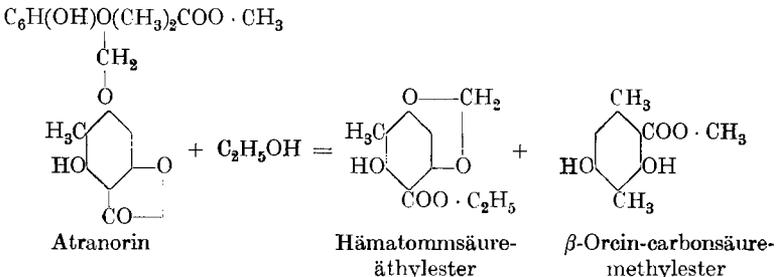
Die von ihm früher beschriebene Atranorinsäure (Atrinsäure von *Zopf*) betrachtete *Hesse* als durch Verseifung der Estergruppe und Aufspaltung einer Lactonbindung nach folgender Gleichung entstanden:



Er nahm für sie die Strukturformel II an.



Die Umsetzung des Atranorins mit Alkohol interpretierte er schliesslich durch folgende Formeln, die sich allerdings auf kein experimentelles Material stützten:



Das Physciol entstand also durch Verseifung und Kohlensäureabsplattung.

Damit sind unsere Kenntnisse über das Atranorin erschöpft, da es später nicht mehr untersucht wurde. *H. Salkowski*¹⁾ konstatierte nur, dass es optisch inaktiv war. In seinem im Jahre 1910 erschienenen Artikel über Flechtenstoffe in *Aberhalden's Biochemischem Handlexikon* gab *Hesse* dem Physciol den Namen Atranol²⁾.

¹⁾ A. 314, 110 (1900).

²⁾ Ich werde diesen Namen in der Folge beibehalten.

Im gleichen Jahre, als die letzte Arbeit *Hesse's* erschien, wurde das Methyl-phloroglucin von zwei Autoren auf verschiedenem Wege gewonnen: synthetisch von *H. Weidel*¹⁾ aus dem entsprechenden Triamino-toluol, von *R. Boehm*²⁾ durch Spaltung der Filixsäure. Die Substanz besass den Smp. 214—216° und gab in wässriger Lösung mit Ferrichlorid eine blauviolette, dann braunviolette Färbung, verhielt sich also vom Atranol durchaus verschieden.

Gelegentlich einer Untersuchung der flüchtigen Bestandteile der Flechte *Evernia prunastri* (*L.*) *Ach.*³⁾ wurden Spaltprodukte des Atranorins isoliert, die die Veranlassung gaben, auch dessen Konstitutionsaufklärung näherzutreten. Es seien in der Folge nur die für die Konstitution massgebenden Resultate mitgeteilt.

Es galt zunächst, das Atranol zu untersuchen, das ja, wie oben erwähnt, nicht die ihm von *Hesse* zugeschriebene Konstitution haben konnte.

Im ganzen wurden 8 kgr Flechte verwendet; die Ausbeute betrug 1 bis 3 gr Atranorin pro kgr getrockneter Flechte. Die Substanz krystallisierte in blassgelben⁴⁾ Prismen vom Smp. 194—195° und gab die beschriebenen Reaktionen.

Beim Kochen mit Wasser oder Eisessig erfolgte glatte Spaltung in Atranol und β -Orcin-carbonsäure-methylester. Nun ist aber der Löslichkeitsunterschied beider Substanzen in Wasser nicht sehr gross, so dass es durch blosse Krystallisation daraus nicht möglich war, bei den geringen Materialmengen das leichter lösliche Atranol rein zu erhalten. *Paternò* hatte den Smp. 100—101° angegeben, *Zopf* 102 bis 103°, *Hesse* 104—105°⁵⁾. Ich kam schon durch häufiges fraktioniertes Umkrystallisieren auf 115°, ganz rein wurde die Substanz jedoch erst erhalten, als sich herausstellte, dass sie in Soda, sogar in

¹⁾ M. 19, 224 (1898).

²⁾ A. 302, 177 (1898).

³⁾ Vergl. evtl. eine spätere Mitteilung.

⁴⁾ Von allen früheren Beobachtern wird das Atranorin übereinstimmend als farblos beschrieben (*Paternò*: farblose Prismen; *Zopf*: völlig farblos, in Masse schneeweisse, glasglänzende Prismen; *Hesse*: weisse prismatische Krystalle), ebenso das Atranol und die Hämatomm-ester; nur *Paternò* erhielt einmal das Atranol in Form von leichtgelblichen Nadeln (vergl. folgende Ann.). In Wirklichkeit sind diese Substanzen, wie sich auch aus ihrer Konstitution ergibt, mehr oder weniger hellgelb, welche Färbung noch am meisten beim Atranol ausgeprägt ist. Eine aus dem Nachlasse *Hesse's* stammende kleine Atranorin-probe, die ich Herrn Geheimrat *Thoms*, Berlin, verdanke, zeigte ebenfalls eine deutlich hellgelbe Nüance.

⁵⁾ Wie in der Einleitung erwähnt, hatte *Paternò* durch Kochen des Atranorins mit Barytwasser Nadeln vom Smp. 115—118° erhalten, nach seiner Meinung ein Gemisch, in Wirklichkeit fast reines Atranol; die Trennung vom bei der Verseifung daneben entstehenden leicht löslichen β -Orcin ist eben einfacher. Auch *Hesse* (*J. pr.* [2] 57, 285 [1898]) gab zunächst den Smp. zu 107° an, hielt aber dieses Präparat für nicht ganz rein.

Bicarbonat, leicht löslich ist, der Ester dagegen nicht. Auf Grund dieses Verhaltens liess sich nun eine vollständige Trennung bewerkstelligen. Das Atranol bildete schon nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Wasser hellgelbe Nadeln vom konstanten Smp. 124° . Mit Ferrichlorid gibt es in konz. Lösungen eine grünlichschwarze, in verdünnten eine olivgrüne Färbung.

Trotz der offenbaren Verunreinigung der früher analysierten Produkte mit β -Orcin-carbonsäure-methylester waren die Analysenergebnisse nicht sehr von denjenigen der reinen Substanz verschieden, da die betreffenden Zahlen nahe beieinander liegen; es wurden immer wieder Werte erhalten, die auf die Formel $C_7H_8O_3$ von Hesse einigermaßen stimmten. Schliesslich stellte sich aber heraus, dass hier, wie schon so oft, ein Fall von ziemlich hartnäckig zurückgehaltenem Kristallwasser vorlag: wurde die Substanz längere Zeit bei erhöhter Temperatur im Vakuum getrocknet, so verlor sie $\frac{1}{2}$ Mol. Wasser und die erhaltenen Zahlen stimmten auf die Formel $C_8H_8O_3$, die sich auch aus den Formeln der Derivate ergab; das fehlende Kohlenstoffatom von Hesse war also aufgefunden.

Eines der drei Sauerstoffatome des Atranols gehörte einer Carbonylgruppe an. Die Substanz lieferte leicht ein Semicarbazon $C_9H_{11}O_3N_3$ vom Smp. 273 — 275° und ein Oxim $C_8H_9O_3N$ vom Smp. 188 — 190° .

Da Aldehyde oder Ketone bisher in der Gruppe der Flechtensäuren nicht aufgefunden worden waren, kam vorerst die Formel eines Oxychinons in Betracht, etwa diejenige eines Oxyxylochinons. Durch Behandeln mit Essigsäure-anhydrid und Natriumacetat wurde nämlich ein Tetracetat $C_{16}H_{18}O_8$ vom Smp. 137° erhalten. Auf gleiche Weise (unter Zusatz von Schwefelsäure) hatten z. B. J. Thiele und E. Winter¹⁾ aus p-Oxy-toluchinon das Tetracetat eines Tetraoxytoluols erhalten. Für eine Oxychinon-formel sprachen auch die hellgelbe Farbe der Substanz und ihre Reaktion als starke einbasische Säure: sie liess sich scharf mit Phenolphthalein titrieren; die Bildung von Monoderivaten, wie Semicarbazon und Oxim liesse sich mit sterischer Behinderung der einen Carbonylgruppe erklären.

Was aber mit einer Chinonformel unvereinbar war und dieselbe endgültig verwerfen liess, war der Umstand, dass bei der Verseifung des Tetracetats die ursprüngliche Substanz vom Smp. 124° wiedererhalten wurde. Im obigen Falle hätte ein Tetraoxyderivat entstehen müssen.

Ein Keton kam demnach auch nicht in Frage, nur ein Dioxyaldehyd konnte in ein Tetracetat übergehen, das beim Verseifen den Aldehyd zurücklieferte.

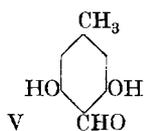
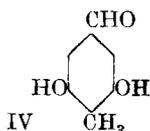
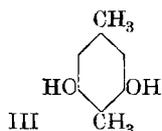
Dementsprechend verliefen einige spezifische Aldehydreaktionen positiv: in Natriumbisulfit war die Substanz leicht löslich und liess sich

¹⁾ A. 311, 350 (1900).

durch Kochen mit verd. Schwefelsäure wieder abscheiden. Mit Anilin entstand unter Wasseraustritt ein Kondensationsprodukt $C_{14}H_{13}O_2N$ vom Smp. 207—209°.

Schliesslich liess sich das Vorhandensein von zwei Hydroxylgruppen vermittels der Methode von *Tschugaeff-Zerewitinoff* nachweisen.

Einen wichtigen Einblick in die Konstitution des Atranols gewährte die Reduktion nach *Clemmensen* mit Zink und Salzsäure. Es entstand hierbei neben anderen Substanzen β -Orcin (III) vom Smp. 158—159°, das durch Mischprobe und einige Derivate, wie Dibromid vom Smp. 151—152° und Dibenzoat vom Smp. 113° hinreichend gekennzeichnet wurde. Es kamen also für den Aldehyd nur die Formeln IV oder V in Betracht.



Wahrscheinlicher war Formel IV, da ja beim Erwärmen mit Essigsäure-anhydrid und Natriumacetat kein Cumarin-derivat, sondern ein Tetracetat entstanden war.

Der 4-Methyl-3,5-dioxy-benzaldehyd (IV) wurde nun synthetisch aus *p*-Toluylaldehyd dargestellt und erwies sich als vom Atranol verschieden. Der Smp. war ungefähr 135°, die Ferrichloridfärbung rotbraun.

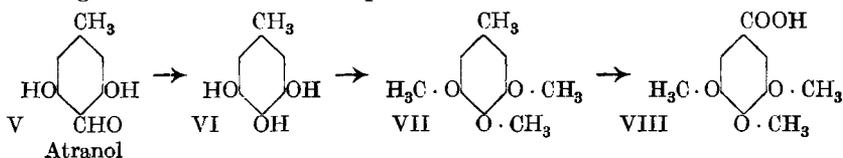
Für das Atranol verblieb demnach nur die Formel V des Aldehyds der *Para*-orsellinsäure. Um einen Vergleich mit der *Para*-orsellinsäure zu ermöglichen, wurde das Atranol oxydiert: die Hydroxylgruppen wurden durch Carbäthoxylierung geschützt, die Oxydation erfolgte glatt durch Behandeln mit Kaliumpermanganat in Aceton. Die nach Verseifen der carbäthoxylierten Säure erhaltene freie Säure schmolz bei 178—179° unter lebhafter Kohlendioxydabspaltung (*Bloc Maquenne*) und gab mit Ferrichlorid in alkoholischer Lösung eine schwarzgrüne, in wässriger eine reinblaue Färbung.

Eine zum Vergleich aus Orcin dargestellte Probe von *Para*-orsellinsäure schmolz ebenfalls bei 179—180° u. Z. auf dem *Bloc Maquenne*¹⁾ (ebenso ein Gemisch beider Säuren) und gab mit Ferrichlorid die gleichen Farbenreaktionen. Der (noch unbekannt) Methylester aus beiden Säuren schmolz bei 97°.

Die aus Atranol erhaltene Säure war demnach mit *Para*-orsellinsäure und das Atranol mit *Para*-orsellin-aldehyd identisch.

¹⁾ Nach *Senhofer* und *Brunner* (M. 1, 236 (1880)) bei 151° u. Z., nach *Bistrzycki* und *Kostanecki* (B. 18, 1986 (1885)) bei 172° u. Z.

Noch auf einem anderen Wege liess sich das Atranol in ein bekanntes Derivat überführen. Nach dem Verfahren von *Dakin* entstand daraus durch Einwirkung von Wasserstoffperoxyd 5-Methylpyrogallol¹⁾, dessen Trimethyläther bei der Oxydation Trimethyläther-gallussäure vom Smp. 169—169,5⁰ lieferte.



Alle Eigenschaften des Atranols, u. a. die gelbe Farbe, auch die Grünfärbung mit Ferrichlorid²⁾, stimmen mit dieser Formel überein; die Bildung eines Cumarin-derivats wird sich wohl auch bei Wahl geeigneter Bedingungen durchführen lassen.

Was von vornherein weniger einleuchtet, ist der Umstand, dass das Atranol wie eine einbasische Säure reagiert, obwohl ja äusserlich zwischen den beiden Hydroxylgruppen kein Unterschied besteht.

*H. Pauly*³⁾ hatte konstatiert, dass die Hydroxylgruppe bei o- und p-Oxy-aldehyden, im Gegensatz zu m-Oxy-aldehyden, stark saure Eigenschaften besitzt; sie lassen sich scharf mit Phenolphthalein titrieren. Dioxy-aldehyde jedoch, z. B. Resorcyaldehyd, reagieren auch nur einbasisch, obwohl man annehmen könnte, dass sich die saure Natur beider Hydroxyle bemerkbar machen müsste. Eine Erklärung für diese Erscheinung gab *Pauly* nicht; er erwähnte noch, man solle versuchen, einen symmetrischen Aldehyd, z. B. Phloroglucin-aldehyd, auf seine Basizität zu untersuchen.

Ein solcher symmetrischer Aldehyd liegt nun im Atranol vor; er reagiert, wie Resorcyaldehyd, nur einbasisch.

Es liesse sich dies auf folgende Weise erklären⁴⁾: Unter Zugrundelegung der *Kekulé'schen* Benzolformel, auch bei Annahme einer Oszillation der Doppelbindungen, befindet sich gleichzeitig nur je eine Hydroxylgruppe des Atranols an einem Kohlenstoffatom mit zur Carbonylgruppe konjugierter Doppelbindung, welche Lage (wie es z. B. bei den Oxymethylen-verbindungen⁵⁾ der Fall ist) die stark saure Natur bedingt⁶⁾.

¹⁾ Dessen Dimethyl-äther ist das Iridol von *de Laire* und *Tiemann*, B. **26**, 2018 (1893).

²⁾ Das ebenfalls zwei Hydroxylgruppen in o-Stellung zu einer Carbonylgruppe enthaltende *Aspidinol* gibt im Gegensatz zu seinen Isomeren auch eine grüne Ferrichlorid-reaktion; vergl. *P. Karrer* und *Fr. Widmer*, Helv. **3**, 393 (1920).

³⁾ A. **383**, 288 (1911).

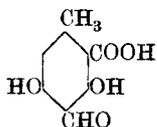
⁴⁾ Vergl. dazu *Pauly*, loc. cit., S. 244—253.

⁵⁾ Vergl. auch die analog konstituierte Vulpinsäure, *P. Karrer*, *K. A. Gehrckens* und *W. Heuss*, Helv. **9**, 449 (1926).

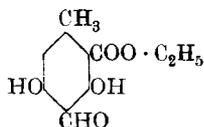
⁶⁾ Eine etwaige isomere chinoide Formel würde auch die stark saure Natur nur einer Hydroxylgruppe erklären; sie liesse sich aber nicht mit den sonstigen Eigenschaften des Atranols in Einklang bringen. Eine solche Verbindung müsste mit Ferrichlorid violette Färbung zeigen, bei der Oxydation würde ein Kohlenstoffatom abgespalten; auch die Fähigkeit zur momentanen Bildung der Derivate steht damit in Widerspruch.

Die Formel der hypothetischen Hämatommsäure folgt aus obiger Atranolformel. Der aus Atranorin beim Kochen mit Alkohol durch Umesterung entstehende Hämatommsäure-äthylester gibt beim Verseifen mit Natronlauge Atranol und Kohlensäure. Merkwürdigerweise hatte keiner der früheren Beobachter diese Reaktion versucht — sie hätten reines Atranol erhalten müssen. Nur *Hesse*¹⁾ versuchte erfolglos eine Verseifung mit Barytwasser. Die Hämatommsäure ist also Atranol-carbonsäure IX und die schwere Verseifbarkeit des Esters ist mit der Besetzung der beiden o-Stellen zu erklären²⁾. Die Unbeständigkeit der freien Säure wird durch die Beladung mit negativen Gruppen hervorgerufen; auch die entsprechend gebaute β -Orcin-carbonsäure ist in freiem Zustande nicht existenzfähig³⁾.

Der Hämatommsäure-äthylester vom Smp. 111—112° besitzt also die Formel X; derartige Verbindungen sind bisher aus Naturprodukten nicht isoliert worden.

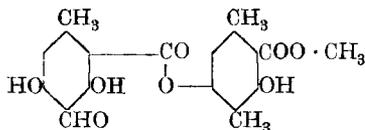


IX Hämatommsäure

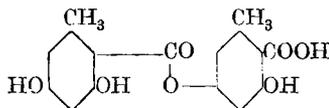


X Hämatommsäure-äthylester

Was schliesslich die Formel des Atranorins anbetrifft, so lässt sie sich leicht aus obigen Tatsachen aufstellen. Seinem ganzen Verhalten nach ist das Atranorin, wie die Mehrzahl der Flechtensäuren, ein Depsid, d. h. die Carboxylgruppe des einen Ringes greift in die Hydroxylgruppe des anderen hinein, nicht eine CH_2OH -Gruppe, wie es *Hesse* annahm. Da mit verschiedenen Alkoholen verschiedene Hämatomm-ester, daneben aber immer β -Orcin-carbonsäure-methylester auftreten, ist es die Carboxylgruppe des Atranolringes, die mit einer Hydroxylgruppe des anderen verestert ist und zwar, nach Analogie mit allen bekannten Flechtensäuren, mit der p-ständigen. Die Formel des Atranorins ist demnach XI.



XI Atranorin



XII Lecanorsäure

Beim Kochen mit Alkoholen entstehen durch Umesterung die verschiedenen Hämatomm-ester, beim Kochen mit Wasser unter Kohlendioxydabspaltung das Atranol; daneben bildet sich in beiden Fällen β -Orcin-carbonsäure-methylester. Die Ähnlichkeit im Auf-

¹⁾ J. pr. [2] 57, 292 (1898).

²⁾ Vergl. z. B. B. 57, 470, Anm. 15 (1924).

³⁾ Vergl. dazu *St. v. Kostanecki*, B. 19, 2323 (1896); *A. Sonn*, B. 49, 622 (1916); *H. Walbaum* und *A. Rosenthal*, B. 57, 772 (1924).

bau mit anderen Flechtensäuren tritt beim Vergleich z. B. mit der Formel der Lecanorsäure (XII) hervor.

Es ist dies der erste bekannte Fall des Vorkommens einer Aldehydgruppe in Flechtensäuren.

Die beiden Hälften der Atranorinformel unterscheiden sich voneinander durch den Ersatz der CH_3 - durch die CHO-Gruppe. Es lässt sich wohl annehmen, dass als einfachstes Baumaterial der Flechte β -Orcin gedient hat¹⁾.

Das Vorkommen aldehydischer Produkte unter den Flechtensäuren ist nicht auf das Atranorin beschränkt: ich habe beim Studium der Cetrarsäure sowie der Usninsäure Spaltprodukte erhalten, die sich in ihrem Verhalten dem Atranol nähern. Mit der Zeit wird darüber berichtet werden.

Experimenteller Teil.

Gewinnung des Atranorins (XI).

Es wurde zunächst nach den Angaben von *Hesse*²⁾ gearbeitet: Ausziehen der Flechte mit Äther, Abtrennung der Everssäure mittels Kaliumbicarbonat und Herauslösen der Usninsäure mit Chloroform. Es wurde jedoch auf diese Weise gar kein Atranorin erhalten, bis sich herausstellte, dass es in Gegenwart der anderen Flechtenbestandteile (bes. der flüchtigen Anteile) schon in kaltem Chloroform in Lösung ging und daher erst aus dem Chloroformauszug isoliert werden musste; eine Behandlung mit Bicarbonat erübrigte sich demnach. Es sei hier der beste Versuch wiedergegeben:

1 kgr gepulverte Flechte wurde zehnmal mit je 2 kgr alkoholfreiem Äther je 2 Stunden ausgekocht, der Äther verjagt: 56 gr.

Der Ätherrückstand wurde zweimal mit je 200 gr Chloroform je 1 Stunde ausgekocht, in Eis abgekühlt, abfiltriert: 26 gr in Chloroform unlöslich, 30 gr löslich.

Die in Chloroform unlöslichen 26 gr bestanden fast ausschliesslich aus Everssäure, die nach Umkrystallisieren aus Aceton den Smp. 170° u. Z. (Bloc Maq.) aufwies. Atranorin war nur in Spuren darin vorhanden.

Die chloroform-löslichen 30 gr stellten eine halbfeste dunkelgrüne Masse dar, die ausser Everssäure (Spuren), Atranorin und Usninsäure noch die flüchtigen Bestandteile der Flechte enthielt, ausserdem Chlorophyll, Wachse usw. Die Abtrennung der Flechtensäuren

¹⁾ Dies erinnert auch an das gleichzeitige Vorkommen ähnlich gebauter Verbindungen in ätherischen Ölen, z. B.: Cymol und Cuminaldehyd im Cuminöl, Limonen und Perilla-aldehyd im Öl von *Hernandia peltata*, Limonen und Carvon im Kümmelöl, Salven und Thujon im Salbeöl u. a.

²⁾ J. pr. [2] 92, 431 (1915).

gelang durch Schütteln mit kleinen Mengen Äther oder noch besser durch Trocknen auf erwärmten Tontellern. Auf letztere Weise wurden aus den 30 gr 4,7 gr festes Atranorin-Usninsäuregemisch gewonnen. Die Tonteller wurden zerkleinert und im *Soxhlet*-Apparat mit Äther extrahiert, im Extrakt (20 gr) liess sich jedoch kein Atranorin mehr nachweisen.

Die 4,7 gr wurden in 100 cm³ Chloroform gelöst, heiss filtriert und mit 250 cm³ abs. Alkohol das Roh-Atranorin ausgefällt: 3,0 gr, cremefarbenes Pulver vom Smp. 181—183° (Bloc Maq.). 0,1680 gr Subst. in 10 cm³ Chloroform besaßen α_D : +0°18'; daraus $[\alpha]_D$: +17,9°, das Produkt enthielt also noch ca. 3,5% d-Usninsäure.

Die 3 gr wurden aus 50 cm³ Chloroform umkrystallisiert: 2,0 gr, blassgelbe Prismen, Smp. 194—195 (Bloc Maq.). Die Mutterlauge gab beim Versetzen mit 100 cm³ abs. Alkohol: 0,6 gr Smp. (Bloc Maq.) 192—198°; bei weiterem Stehen: 0,2 gr Smp. (Bloc Maq.) 189—191°. Die Gesamtausbeute an reinem Atranorin betrug also 2,8 gr (Smp. nach *Zopf* 195—197°, nach *Hesse* 187—188°, 191°).

Aus den vereinigten Chloroform-Alkohol-Mutterlaugen liessen sich durch Eindampfen 1,2 gr reiner d-Usninsäure vom Smp. 199—200° (Bloc Maq.) gewinnen. 0,2345 gr Subst. in 5 cm³ Chloroform besaßen α_D : +23°0', daraus $[\alpha]_D$: +490,4°.

Aufspaltung des Atranorins.

Beim Erhitzen des Atranorins mit Wasser im Autoklaven oder Druckrohr auf 150° wurden schlechte Ausbeuten erhalten, da ein Teil der Spaltprodukte verharzte und sich anderweitig zersetzte; so wurde in einem Versuch β -Orcin identifiziert.

Durch 12-stündiges Kochen mit der 50-fachen Menge Wasser unter gew. Druck wurde ein besseres Resultat erzielt. Das Produkt wurde abgesaugt, die Spaltprodukte mit kaltem Äther ausgezogen, das unveränderte Atranorin abermals mit Wasser gekocht. Durch nochmalige Wiederholung dieses Verfahrens gelang es, aus 1 gr Atranorin 0,7 gr Spaltprodukte und 0,15 gr unverändertes Atranorin zu erhalten.

Am einfachsten gestaltete sich aber die Aufspaltung durch 10-stündiges Erhitzen mit der 10-fachen Menge Eisessig im Ölbad (Bad-Temp. 140—150°). Sie erfolgte quantitativ, ohne Harzbildung, unverändertes Atranorin war nicht mehr vorhanden. 1 gr Atranorin gab so 0,95 gr Spaltprodukte.

Trennung der Spaltprodukte durch Umkrystallisieren aus Wasser.

0,7 gr Rohprodukt (Gemisch von Atranol und β -Orcin-carbonsäure-methylester, zu etwa gleichen Teilen) wurde nach den Angaben *Hesse's* dreimal ganz kurz mit je 10 gr Wasser ausgekocht, wobei

0,6 gr ungelöst zurückblieben und 0,1 gr auskrystallisierten. Smp. 97 bis 100°, letzte Spuren erst bei 105°.

Diese Substanz nochmals zweimal mit je 5 gr Wasser kurz ausgekocht, wobei nur wenig ungelöst zurückblieb, langsam auskrystallisiert: 0,08 gr, Smp.: erweicht ab 102°, schmilzt bei 104—106°, letzte Anteile erst bei 110°.

Schliesslich aus 8 gr Wasser: 0,06 gr, Smp. unscharf 109—115°.

Eine vollständige Reinigung lässt sich also auf diesem Wege nicht erzielen, da die Löslichkeit des Atranols diejenige des Esters nicht sehr übertrifft.

Trennung der Spaltprodukte mittels Natriumcarbonat.

0,95 gr Spaltprodukt wurden in ätherischer Lösung mit einer 10-proz. Sodalösung behandelt: 0,5 gr unlöslich, 0,4 gr löslich.

A. *β-Orcin-carbonsäure-methylester*¹⁾.

Die in Natriumcarbonat unlöslichen 0,5 gr schmolzen im rohen Zustande bei 135—142°; nach einmaligem Umkrystallisieren aus 100 gr Wasser wurde die Substanz in Form von geruchlosen weissen Stäbchen vom Smp. 142,5—143,5° erhalten. Mit Ferrichlorid gibt der Ester in konz. alkoholischer Lösung eine violettschwarze Färbung, die beim Verdünnen mit Alkohol in olivbraun, mit Wasser in violett umschlägt.

Zur vollständigen Charakterisierung wurde der Ester durch ½-stündiges Verseifen mit 10-proz. Natronlauge in *β*-Orcin (III) übergeführt, das nach wiederholtem Umkrystallisieren aus Wasser und Benzol in Form von Nadeln vom Smp. 158—159,5° erhalten wurde.

0,1603 gr Subst. gaben 0,4064 gr CO₂ und 0,1067 gr H₂O

$C_8H_{10}O_2$	Ber. C 69,52	H 7,30%
	Gef. „ 69,14	„ 7,45%

B. *Atranol* (V).

Die in Natriumcarbonat löslichen 0,4 gr schmolzen in rohem Zustande bei 110—112°; nach Umkrystallisieren aus 40 gr Wasser wurden 0,3 gr vom Smp. 120—122° erhalten, der sich nach weiterem Umkrystallisieren auf 124° erhöhte. Bei langsam geleiteter Operation wurde das Atranol in Form von langen ineinander verfilzten hellgelben Nadeln erhalten. Auch aus Benzol liess sich die Substanz gut umkrystallisieren; am reinsten wurde sie jedoch aus Ligroin erhalten, worin sie heiss schwer, kalt fast unlöslich ist.

Durch Sublimation im Vakuum lässt sich die Substanz ebenfalls leicht reinigen; es resultieren hierbei fiederförmige hellschwefelgelbe Krystalle vom gleichen Smp.

¹⁾ Vergl. H. Walbaum und A. Rosenthal, B. 57, 772 (1924).

Mit Wasserdampf ist das Atranol, wenn auch sehr schwer, flüchtig. Die übergetriebene Substanz wurde aus Wasser umkrystallisiert, wobei wieder hellgelbe Nadeln vom Smp. 124° erhalten wurden.

Das Atranol ist praktisch geruchlos; jedoch liess sich immer beim Erwärmen der wässrigen Lösung ein sehr schwacher, charakteristischer Geruch feststellen.

In einer verdünnten Natriumbisulfidlösung geht die Substanz in der Kälte farblos leicht in Lösung und wird durch Erwärmen mit verd. Schwefelsäure wieder abgeschieden. In konz. Schwefelsäure mit goldgelber Farbe leicht löslich, die beim Verdünnen mit Wasser verschwindet. In Alkalien, auch in Bicarbonat, leicht mit gelber Farbe löslich. Beim Erwärmen mit Chloroform und Natronlauge tritt eine blutrote Färbung auf.

Die Ferrichlorid-Reaktion ist in konz. alkoholischer oder wässriger Lösung grünlichschwarz, beim Verdünnen mit Alkohol oder Wasser olivgrün.

Eine Behandlung mit Jodwasserstoffsäure zeigte das Fehlen einer Methoxylgruppe an.

Analysen der im Vakuum-exsiccator über Schwefelsäure getrockneten Substanz (enthält ungefähr ½ Mol. Krystallwasser). a) 24, b) 72 Stunden getrocknet.

a) 0,1423 gr Subst. gaben 0,3073 gr CO₂ und 0,0739 gr H₂O

b) 0,1145 gr Subst. gaben 0,2523 gr CO₂ und 0,0540 gr H₂O

C₈H₈O₃ · ½H₂O Ber. C 59,60 H 5,63%

C₇H₈O₃ Ber. „ 60,00 „ 5,71%

a) Gef. „ 58,90 „ 5,81%

b) Gef. „ 60,10 „ 5,28%

Nach Hesse Gef. „ 59,82 „ 5,71%

Säurezahl des Atranols. 0,1205 gr krystallwasser-haltiges Atranol wurden in wässrig-alkoholischer Lösung mit 0,1-n. KOH mit Phenolphthalein als Indikator titriert: scharfer Umschlag, 7,45 cm³ verbraucht. 0,1200 gr ebenso: 7,45 cm³.

C₈H₈O₃ · ½H₂O Ber. S. Z. (einbasisch) 348,4

Gef. „ 346,9; 348,4

Krystallwasser-Bestimmung. 0,2776 gr Atranol (72 Stunden im Schwefelsäure-Exsiccator getrocknet) verloren nach 3-stündigem Erhitzen über P₂O₅ im Vakuum auf 100°: 0,0164 gr. 0,2031 gr ebenso: 0,0119 gr.

C₈H₈O₃ · ½H₂O Ber. H₂O 5,59%

Gef. „ 5,91; 5,86%

Analysen der wasserfreien Substanz.

0,1715 gr Subst. gaben 0,3955 gr CO₂ und 0,0835 gr H₂O

0,1842 gr Subst. gaben 0,4240 gr CO₂ und 0,0903 gr H₂O

Mol.-Gew. nach Rast: 6,0 mgr Subst. 63,5 mgr Campher. Δ = 25,5, 24°.

Hydroxyl-Zahl nach Tschugaeff-Zerewitinoff: 0,1205 gr Subst. gaben 39,5 cm³ CH₄ (19°, 720 mm); in Di-n. butyläther ausgeführt.

C₈H₈O₃ Ber. C 63,13 H 5,30% M. G. 152 (OH)-Zahl 2,0

Gef. „ 62,90; 62,78 „ 5,45; 5,49% „ 148; 157,5 „ 1,99

Semicarbazon des Atranols. 0,1 gr Atranol in 2 cm³ Alkohol wurden mit einer Lösung von 0,1 gr Semicarbazid-hydrochlorid und 0,15 gr kryst. Natriumacetat in 2 cm³ Wasser vermischt; es erfolgte

sofortige Abscheidung eines weissen Niederschlags, der nach 24 Stunden abgesaugt und mit Alkohol ausgewaschen wurde. Nach Umkrystallisieren aus 20 cm³ Alkohol wurden 0,05 gr eines feinkryst. Pulvers vom Smp. 273—275° u. Z. (Bloc Maq.) erhalten. Das Produkt war in verd. Lauge mit gelber Farbe leicht löslich und gab mit Ferrichlorid in konz. alkoholischer Lösung eine intensiv violettschwarze Färbung, die beim Verdünnen mit Wasser oder Alkohol in eine reinviolette überging.

Nach Erwärmen einer Spur der Substanz mit etwas verd. Schwefelsäure wurde Atranol vom Smp. 118—120° zurückerhalten, es lag also das Semicarbazon vor.

16,940 mgr Subst. gaben 31,865 mgr CO₂ und 7,910 mgr H₂O
 5,300 mgr Subst. gaben 0,95 cm³ N₂ (19°, 719 mm)
 C₉H₁₁O₃N₃ Ber. C 51,64 H 5,30 N 20,10%
 Gef. „ 51,30 „ 5,23 „ 19,82%

Oxim des Atranols. 0,1 gr Atranol wurden in 5 cm³ Alkohol aufgelöst und mit einer Lösung von 0,15 gr Hydroxylamin-sulfat sowie 0,2 gr kryst. Natriumacetat in 1 cm³ Wasser versetzt: es erfolgte sofortige Abscheidung eines Niederschlags. Nach einigen Tagen wurde mit Wasser versetzt, abgesaugt, getrocknet, in 20 cm³ Benzol gelöst, in der Hitze mit 10 cm³ Petroläther ausgefällt. Es wurden so 0,05 gr in Form von bräunlichen Schuppen vom Smp. 188—190° u. Z. (Bloc Maq.) erhalten, die in verd. Lauge mit gelber Farbe leicht löslich waren und mit Ferrichlorid in alkoholischer Lösung eine dunkelbraunviolette, beim Verdünnen mit Wasser in rotviolett übergehende Färbung gaben.

16,860 mgr Subst. gaben 35,875 mgr CO₂ und 8,270 mgr H₂O
 5,370 mgr Subst. gaben 0,402 cm³ N₂ (18°, 721 mm)
 C₈H₉O₃N Ber. C 57,46 H 5,43 N 8,39%
 Gef. „ 58,03 „ 5,49 „ 8,33%

Tetra-acetat des Atranols. 0,3 gr Atranol wurden mit 10 gr Essigsäure-anhydrid und 1 gr Natriumacetat 3 Stunden zum Sieden erhitzt. Nach Zugabe von 100 gr Wasser wurde 1 Stunde geschüttelt, das feste Reaktionsprodukt abgesaugt, mit Wasser gewaschen, aus 15 cm³ 20-proz. Essigsäure umkrystallisiert. Es wurden so 0,25 gr schwach rötlicher, farnartig verwachsener Krystalle erhalten, die in alkoholischer Lösung mit Ferrichlorid keine Färbung mehr gaben und in Lauge erst nach einigem Schütteln (infolge Verseifung) sich lösten. Smp. 137°.

18,1 mgr Subst. gaben 37,795 mgr CO₂ und 9,21 mgr H₂O.
 Mol.-Gew. nach Rast: 1,7 mgr Subst., 19,6 mgr Campher. $\Delta = 10^\circ$.

V. Z. nach Wenzel: 0,2048 gr Subst. wurden mit 2 gr Bariumhydroxyd in 30 gr Wasser 2 Stunden gelinde gekocht, nach Abkühlen die klare Lösung mit 10 cm³ 84-proz. Phosphorsäure versetzt, der Niederschlag abgesaugt, gut mit Wasser ausgewaschen, das Filtrat 1 Stunde mit Wasserdampf destilliert, die Essigsäure im Destillat mit 0,5-n. alkoholischer KOH titriert. 4,84 cm³ verbraucht.

C₁₆H₁₈O₈ Ber. C 56,78 H 5,36% M.-G. 338,1 V. Z. (4 Acetylgruppen) 665,3
 Gef. „ 56,95 „ 5,69% „ 347 „ 663

Der abgesaugte Niederschlag schmolz nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Wasser bei 124° und war mit Atranol identisch.

Anil des Atranols. 0,16 gr Atranol wurden in 5 cm³ Alkohol gelöst und mit 0,1 gr Anilin versetzt; nach einigen Minuten begann die Abscheidung des Anils. Es wurde nach Umkrystallisieren aus verd. Alkohol in Form von braunroten, fächerförmig angeordneten Nadeln erhalten, die auf dem Bloc *Maquenne* bei ungefähr 207—209° schmolzen. In Soda ist das Anil unlöslich, in Natronlauge mit gelber Farbe leicht löslich. Mit Ferrichlorid gibt die Substanz in alkoholischer Lösung eine olivschwarze Färbung, die beim Verdünnen mit Wasser in olivbraun übergeht.

5,81 mgr Subst. gaben 0,352 cm³ N₂ (16°, 715 mm)
C₁₄H₁₃O₂N Ber. N 6,17% Gef. N 6,73%

Reduktion des Atranols nach Clemmensen.

0,5 gr Atranol wurden in mehreren Portionen zu einem lebhaft siedenden Gemisch von 10 gr amalgamiertem Zink und 100 cm³ Salzsäure (1:1) zugefügt. Es wurden noch 50 cm³ der gleichen Salzsäure im Verlaufe von ½ Stunde zugegeben, innerhalb einer weiteren ½ Stunde 10 cm³ unverdünnter Säure, schliesslich noch 1 Stunde gekocht.

Die dunkelgelbe Lösung wurde heiss von etwas Harz abfiltriert, ausgeäthert, mit entwässertem Natriumsulfat getrocknet. Ätherrückstand 0,4 gr, dickes, zum Teil erstarrendes Öl. Durch sukzessives Umkrystallisieren aus Wasser und Benzol liessen sich daraus 0,05 gr Nadeln vom Smp. 158—159° isolieren.

Sie wiesen alle Eigenschaften des β-Orcins (III) auf: Ferrichloridreaktion in alkoholischer Lösung gelblich, in wässriger grünlich; beim Erwärmen entsteht ein Niederschlag. Die ammoniakalische Lösung färbte sich an der Luft rasch rosa. Mischsmp. mit β-Orcin (158 bis 159,5°): 158—159°.

Zur Vollständigkeit wurde noch das β-Orcin in sein Dibromid, sowie in das noch nicht beschriebene Dibenzolat übergeführt.

Dibromid des β-Orcins. 0,02 gr β-Orcin wurden mit 5,5 cm³ einer 1-proz. Lösung von Brom in Schwefelkohlenstoff versetzt und die nach Abdunsten des Lösungsmittels verbleibenden Krystalle aus Petroläther, dann aus verd. Alkohol umkrystallisiert. Weisse lange Nadeln vom Smp. 151—152°, mit anderweitig dargestelltem β-Orcindibromid identisch (Smp. Lit. 155°).

Dibenzolat des β-Orcins. 0,05 gr β-Orcin wurden mit 4 cm³ 10-proz. Natronlauge und 0,2 cm³ Benzoylchlorid 3 Stunden lang geschüttelt. Das feste Reaktionsprodukt wurde aus Alkohol umkrystallisiert und bildete lange, etwas rötliche Nadeln vom Smp. 113°.

21,220 mgr Subst. gaben 59,020 mgr CO₂ und 10,110 mgr H₂O
C₂₂H₁₈O₄ Ber. C 76,27 H 5,24%
Gef. „ 75,85 „ 5,33%

Katalytische Hydrierung des Atranols.

Nach den Untersuchungen von *A. Windaus* und *H. Schiele*¹⁾ lassen sich o-Oxy-aldehyde mit Hilfe von Platinmohr in essigsaurer Lösung glatt zu den entsprechenden Phenolen reduzieren. Es wurde daher versucht, durch katalytische Hydrierung des Atranols mit Nickel zum β -Orcin zu gelangen.

1 gr Atranol (krystallwasserhaltig) wurde in 25 cm³ Alkohol gelöst und mit 5 gr Nickelkatalysator 2 Stunden lang geschüttelt, wobei 170 cm³ Wasserstoff aufgenommen wurden; in weiteren zwei Stunden (bei 70°) nur noch 10 cm³ (ber. für 1 Mol. Wasserstoff 139 cm³, für 2 Mol. 279 cm³). Die Reduktion war also nur bis zum Alkohol verlaufen. Die filtrierte alkoholische Lösung färbte sich rasch rot und der Alkoholrückstand bildete eine zähe rote Masse, die zu spröden Krystallen erstarrte. Sie waren bei 200° noch nicht geschmolzen, in Natronlauge leicht löslich und bestanden höchstwahrscheinlich aus polymerisiertem Dioxy-alkohol. β -Orcin liess sich nicht nachweisen.

4-Methyl-3,5-dinitro-benzaldehyd.

Die direkte Nitrierung des p-Toluyl-aldehyds nach *L. Gattermann*²⁾ verlief ungünstig, da ausschliesslich Mononitro-aldehyd entstand. Es wurde daher der Umweg über das Dichlorid eingeschlagen, das aus p-Toluyl-aldehyd durch Erwärmen mit Phosphorpentachlorid in petrolätherischer Lösung erhalten wurde; Ausbeute an destilliertem Produkt (Sdp. 98—99° bei 10 mm) 80% d. Th.

Die Nitrierung des Dichlorids nach *Gattermann* unter Eiskühlung lieferte ausschliesslich das Mono-nitro-derivat, das Dinitro-dichlorid liess sich jedoch in einer Ausbeute von 80% d. Th. erhalten, wenn das Gemisch zum Schluss noch $\frac{1}{4}$ Stunde auf dem Wasserbade erhitzt wurde. Smp. nach Umkrystallisieren aus Alkohol 88—89°.

Der m-Dinitro-p-toluylaldehyd wurde nach den Angaben von *Gattermann* in quantitativer Ausbeute durch einstündiges Erhitzen des Dinitro-dichlorids mit einem Gemisch von rauchender und konz. Schwefelsäure (1:1) auf dem Wasserbade erhalten. Smp. 108—109°.

4-Methyl-3,5-dioxy-benzaldehyd (IV).

Zum Schutz der Aldehydgruppe bei der Reduktion wurde zunächst das Diacetat dargestellt.

5 gr Dinitro-aldehyd wurden mit 3,5 gr Essigsäure-anhydrid und 1 cm³ einer 0,5-proz. Lösung von Ferrichlorid in Eisessig 1 Stunde auf dem Wasserbade erwärmt. Nach Stehen über Nacht wurde das erstarrte Reaktionsprodukt mit Sodalösung verrieben, abgesaugt, mit Wasser gewaschen. Nach Umkrystallisieren aus Alkohol wurden 6,3 gr in Form von grossen bräunlichen Nadeln vom Smp. 103,5—104°

¹⁾ B. 56, 847 (1923).

²⁾ A. 347, 356 (1906).

erhalten, der sich nach weiterem Umkrystallisieren nicht mehr erhöhte; Mischsmp. mit Aldehyd unterhalb 70°. In heissem Bisulfit war die Substanz unlöslich.

5 gr des reinen Diacetats wurden unter Zusatz von 10 gr Nickel-Katalysator in einem Gemisch von 30 cm³ Essigester und 30 cm³ Alkohol bei 70° katalytisch hydriert. Statt der für 12 H-Atome berechneten Menge von 2,156 l Wasserstoff wurden im Laufe von zwei Stunden 2,4 l aufgenommen, worauf die Absorption ganz aufhörte.

Die vom Nickel abfiltrierte Lösung wurde mit Wasser gewaschen und mit 100 cm³ verd. Schwefelsäure ausgeschüttelt, wobei alles restlos in die Schwefelsäure überging; die Essigesterlösung hinterliess nichts beim Verdampfen.

Wie vorausszusehen war, verlief die Diazotierung des Diaminoaldehyd-diacetats ausserordentlich schlecht. Die saure Lösung wurde bei -5° tropfenweise mit einer wässrigen Lösung von 2,5 gr Natriumnitrit versetzt und nach Stehen über Nacht verkocht (wobei gleichzeitig die Diacetatgruppe verseift werden musste). Als Hauptprodukt wurde ein unlösliches braunschwarzes Pulver erhalten, mit Bisulfit liessen sich nur 0,2 gr einer gelben Substanz herausholen, die unscharf bei 130—135° schmolz und mit Ferrichlorid in alkoholischer Lösung eine rotbraune Färbung zeigte. In Alkalien, nicht aber in Bicarbonat, war sie leicht löslich. Da der Aldehyd zweifellos von Atranol verschieden war, wurde seine Untersuchung nicht fortgesetzt.

Oxydation des Atranols zur Para-orsellinsäure¹⁾.

1 gr Atranol wurde in 10 cm³ Aceton gelöst, unter Kühlung mit Eiskochsalz unter Rühren mit 0,7 gr Chlorkohlensäure-äthylester in 2,5 cm³ Aceton, dann langsam (innerhalb 15 Min.) mit 7 cm³ 4-proz. Natronlauge versetzt; dieselbe Behandlung wurde noch dreimal wiederholt. Nach Stehen über Nacht wurde die alkalische Lösung mit Wasser versetzt und ausgeäthert: 1,8 gr ölicher Dicarbäthoxy-aldehyd, der direkt in rohem Zustande weiterverwendet wurde.

Die 1,8 gr wurden in 15 cm³ Aceton gelöst, innerhalb ½ Stunde unter Rühren mit einer Lösung von 1,8 gr Kaliumpermanganat in 30 gr Wasser versetzt und noch 1½ Stunden gerührt, worauf das Permanganat entfärbt war. Am nächsten Tage wurde unter Eiskühlung mit Schwefeldioxyd gesättigt und die ölige Dicarbäthoxy-säure ausgeäthert: 1,3 gr.

Zur Verseifung wurden die 1,3 gr unter schwachem Erwärmen in 30 cm³ 3-proz. Natronlauge gelöst, nach 1½ Stunden 5 Min. lang auf dem Wasserbade erhitzt, die alkalische Lösung durch Ausäthern von Verunreinigungen befreit, unter Eiskühlung angesäuert und ausgeäthert: 0,6 gr feste Säure. Durch sukzessives Umkrystallisieren

¹⁾ Vergl. K. Hoesch, B. 46, 886 (1913).

aus Benzol und Wasser wurden gelbliche Nadeln erhalten, die auf dem Bloc *Maquenne* unter lebhafter Kohlendioxyd-bspaltung bei 178 bis 179° schmolzen und mit Ferrichlorid charakteristische Färbungen gaben: in konz. alkoholischer Lösung schwarzgrün, beim Verdünnen mit Alkohol graugrün, in konz. wässriger Lösung dunkelviolett, bei Zugabe von Wasser kornblumenblau.

Synthetische Darstellung der Para-orsellinsäure.

Die üblichen Darstellungsmethoden durch Erhitzen von Orcin mit Bicarbonat führten trotz Variierung der Versuchsbedingungen nicht zum Ziele: es wurden nur geringfügige Ausbeuten erhalten. Sehr gut verlief dagegen die Reaktion unter Druck:

100 gr destilliertes Orcin wurden mit 300 gr 10-proz. Natronlauge im Rührautoklaven 6 Stunden lang in einer Kohlendioxyd-Atmosphäre auf 120—130° bei einem Druck von 6—8 Atm. erhitzt. Durch Ausäthern und Destillieren liessen sich 65 gr Orcin zurückerhalten, durch Ansäuern der alkalischen Lösung und Absaugen 40 gr feste Para-orsellinsäure. Einmaliges Umkrystallisieren aus 600 cm³ 30-proz. Alkohol gab 32,5 gr in Form von schönen bräunlichen Nadeln vom Smp. 179—180° u. Z. (Bloc Maq.). Mischsmp. mit der Säure aus Atranol: 179—180° u. Z. (Bloc Maq.), auch die Ferrichlorid-reaktionen waren dieselben.

Para-orsellinsäure-methylester.

10 gr synthetische Para-orsellinsäure wurden in 100 gr 10-proz. Sodalösung gelöst, mit 10 gr Dimethyl-sulfat versetzt und 1 Stunde bei 30—35° gerührt, dann ½ Stunde auf dem Wasserbade erwärmt. Nach Abkühlen wurde der Ester (4 gr) abgesaugt und aus 50 cm³ Methylalkohol umkrystallisiert: 1,8 gr, Nadeln vom Smp. 97°. Durch Ansäuern der Sodalösung liessen sich 6,5 gr Säure zurückerhalten.

Der Ester ist mit Wasserdampf leicht flüchtig und besitzt einen anisartigen Geruch, demjenigen des Everninsäure-methylesters (Sparrassol) sehr ähnlich, aber noch schwächer. Mit Ferrichlorid gibt er die gleichen Färbungen wie die freie Säure.

20,800 mgr Subst. gaben 45,215 mgr CO₂ und 10,190 mgr H₂O

C ₉ H ₁₀ O ₄	Ber. C 59,31	H 5,54%
	Gef. „ 59,29	„ 5,48%

0,3 gr der Säure aus Atranol wurden der gleichen Behandlung unterworfen. Das ölige Reaktionsprodukt wurde mit Wasserdampf destilliert und zweimal aus Alkohol umkrystallisiert: weisse Nadeln vom Smp. und Mischsmp. 96—97°.

5-Methyl-pyrogallol (VI).

0,5 gr Atranol wurden in 3,2 gr 4-proz. Natronlauge gelöst und mit 3,6 gr 3,6-proz. Hydroperoxyd-Lösung versetzt: schwache Er-

wärmung. Nach dreistündigem Stehen wurden 0,02 gr unverändertes Atranol abgesaugt, das Filtrat mit Ammoniumsulfat gesättigt, ausgeäthert, der Ätherauszug von Spuren unverändertem Atranol durch Ausschütteln mit etwas Bicarbonatlösung befreit. Es hinterblieben 0,35 gr, die nach Umkrystallisieren aus 20 cm³ Benzol 0,25 gr in Form von bräunlichen Nadeln vom Smp. 125—126° (Lit. 119, 129°) gaben. Die Ferrichloridreaktion in alkoholischer Lösung war schwach olivbraun, nach Zusatz von Wasser bräunlich. Stark süßer Geschmack.

5-Methyl-pyrogallol-trimethyläther (VII).

0,35 gr 5-Methyl-pyrogallol (teilweise durch Eindunsten der Mutterlauge wiedergewonnen) wurden mit 2 cm³ Dimethylsulfat, sowie 10 cm³ 10-proz. Natronlauge durch wechselseitiges Zugeben bei 70—80° zur Reaktion gebracht. Es wurden 0,15 gr alkalilösliches (nur teilweise methyliertes) und 0,27 gr unlösliches Produkt gewonnen.

Trimethyläther-gallussäure (VIII).

0,27 gr roher Trimethyläther wurden mit 3 gr Wasser emulgiert und unter Schütteln und Erwärmen auf dem Wasserbade eine Lösung von 0,4 gr Kaliumpermanganat in 15 gr Wasser zugefügt; nach einer Stunde war alles entfärbt. Die filtrierte alkalische Lösung wurde eingedampft, angesäuert, die ausgefallene Säure abgesaugt: 0,05 gr rein weisse Substanz, Smp. nach Umkrystallisieren aus 5 gr Wasser 169—169,5°. Ein Gemisch mit synthetisch dargestellter Trimethyläther-gallussäure schmolz bei 168,5—169,5°, die Substanzen waren demnach identisch.

Hämatommsäure-äthylester (X).

0,75 gr Atranorin wurden mit 75 cm³ abs. Alkohol so lange gekocht (5 Stunden), bis alles in Lösung gegangen war, worauf mit Wasserdampf destilliert wurde; im Rückstand der Destillation verblieb etwas unangegriffenes Atranorin. Das Wasserdampfdestillat wurde ausgeäthert: 0,5 gr, Gemisch von Hämatommsäure-äthylester und β -Orcin-carbonsäure-methylester zu etwa gleichen Teilen.

Nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol wurde der Hämatommsäure-äthylester rein erhalten: lange, hellgelbe, ährenförmig angeordnete, gekrümmte Nadeln vom Smp. 111—112° (nach *Paterno* und *Oghialoro* 115°, nach *Zopf* 113—114°).

Beim Versetzen der alkoholischen Lösung mit wenig Ferrichlorid entsteht eine purpurviolette Färbung, die beim Verdünnen mit Wasser oder Alkohol in rotbraun übergeht. Die Substanz reagiert mit Natriumbisulfid schwerer als das Atranol, sie geht erst beim Erwärmen farblos in Lösung und lässt sich durch verd. Schwefelsäure wieder unverändert abscheiden. In Soda (nicht Bicarbonat) ist sie leicht lös-

lich und verhält sich gegen Phenolphthaleïn in wässrig-alkoholischer Lösung wie eine einbasische Säure.

13,380 mgr Subst. gaben 28,850 mgr CO₂ und 6,380 mgr H₂O

14,230 mgr Subst. gaben 30,760 mgr CO₂ und 6,800 mgr H₂O

Mol.-Gew. nach *Rast*: 3,0 mgr Subst., 34,5 mgr Campher. $\Delta = 17^\circ$.

Äthoxyl-Best. nach *Zeisel*: 0,1282 gr Subst. gaben 0,1404 gr AgJ.

Säure-Zahl: 0,1005 gr Subst. verbrauchten zum Neutralisieren 4,45 cm³ 0,1-n. KOH.

C ₁₁ H ₁₂ O ₅	Ber. C 58,90	H 5,40%	M.-G. 224,1	OC ₂ H ₅ 20,1%	S. Z. 250,4
	Gef. „ 58,80; 58,95	„ 5,30; 5,31%	„ 205	„ 21,0%	„ 248,4

Durch ½-stündiges Kochen mit der 10-fachen Menge 10-proz. Natronlauge wurde der Ester ganz verseift, wobei gleichzeitig Kohlendioxydabspaltung stattfand. Die entstandene Substanz war in Bicarbonat vollständig löslich und bestand aus reinem Atranol, vom Smp. 124^o nach Umkrystallisieren aus Wasser.

Genf-Vernier, Laborat. d. Firma *L. Givaudan & Cie.*

Über den Einfluss der Lösungsmittel auf die Bildung der Methyl-naphthyl-ketone

von **Alexander St. Pfau** und **Alfred Ofner.**

(28. V. 26.)

Im französischen Patent Nr. 536 257 vom 21. V. 1921 von *L. E. Chopin*¹⁾ wird ein Verfahren zur Darstellung von *Methyl- α -naphthylketon* (α -Aceto-naphthon) beschrieben, das auf der Einwirkung von Acetylchlorid auf Naphthalin bei Gegenwart von Aluminiumchlorid in Chlorbenzol beruht. Ausser sonstigen Vorteilen soll dieses Lösungsmittel denjenigen der spezifischen Orientierung in die α -Stellung besitzen. Das so erhaltene α -Keton soll als Riechstoff dem β -Keton überlegen sein; ein Gemisch mit Phenyl-äthyl-alkohol zu gleichen Teilen gibt ein Produkt von Orangenblütengeruch.

*Schimmel & Co.*²⁾ erwähnen, dass sie bei Nachprüfung des Verfahrens ein Präparat erhielten, das in verdünntem Zustande im Geruch an Neroliöl erinnerte.

Schliesslich erschien eine Abhandlung von *Chopin*³⁾, die den Einfluss der verschiedenen Lösungsmittel auf den Eintritt in die α - oder β -Stellung zum Gegenstande hat und theoretische Erklärungen gibt. Bei der Einwirkung von Acetylchlorid auf Naphthalin in Ligroïn als Lösungsmittel entstehen beide Ketone in ungefähr gleichem Ver-

¹⁾ C. 1922, IV, 1139.

²⁾ Bericht von *Schimmel & Co.* 1923, S. 197.

³⁾ Bl. [4] 35, 610 (1924).

hältnis. In Nitrobenzol entsteht hauptsächlich das β -, in Brombenzol hauptsächlich das α -Derivat. In Chlorbenzol oder Schwefelkohlenstoff wird ausschliesslich das α -Keton gebildet.

Ohne auf die theoretische Seite einzugehen, sei es uns hier gestattet, die Angaben *Chopins* in einigen Punkten richtigzustellen. Aus der Abhandlung folgt, dass er die Trennung der beiden Ketone durch blosse Destillation im Vakuum bewerkstelligt hat, was bei dem geringen Siedepunktsunterschied selbstverständlich unzulässig ist. Auch die Angaben über den Geruch schienen mit den Tatsachen im Widerspruch zu stehen, da bei nichtbasischen Substitutionsprodukten des Naphthalins in der Regel die β -Derivate im Geruch bevorzugt sind, während die α -Derivate fast geruchlos sind (z. B. Naphth-aldehyde, Naphthoesäure-ester, Naphthol-äther usw.).

Es wurden daher die Versuche *Chopins* nachgeprüft; das Ergebnis war, dass in sämtlichen versuchten Lösungsmitteln das β -Keton in erheblichem Betrage gebildet wurde, und nur dieses ist es, das dem Gemisch den charakteristischen Geruch verleiht. Die Trennungsmöglichkeiten der beiden Isomeren liegen in diesem Falle besonders günstig, da gerade das flüssige α -Keton ein schwerlösliches Pikrat¹⁾ liefert und das β -Keton aus den Mutterlaugen durch Umkrystallisieren leicht rein erhalten werden kann. Die Resultate stimmten bei mehreren Trennungsversuchen gut untereinander überein:

	α -Keton	β -Keton
Schwefelkohlenstoff	65%	35%
Chlorbenzol	41,5; 42,5%	58,5; 57,5%
Nitrobenzol	10; 12%	90; 88%

Der Einfluss des Lösungsmittels tritt also deutlich hervor und stimmt mit den Angaben *Chopins* überein, nur verschieben sich die quantitativen Verhältnisse.

Experimenteller Teil.

Es sei hier nur ein Versuch in Chlorbenzol im Detail angeführt.

100 gr Naphthalin wurden in 1500 gr Chlorbenzol gelöst, mit 100 gr Acetylchlorid versetzt und unter Rühren und Eiskühlung 120 gr frisch gepulvertes Aluminiumchlorid innerhalb einer Stunde eingetragen. Nach Stehen über Nacht wurde auf Eis gegossen, mit Wasser gewaschen, getrocknet, bei gew. Druck das Chlorbenzol abdestilliert, der Rest im Vakuum. Nach einem Vorlauf von 30 gr (unverändertes Naphthalin enthaltend) ging die Hauptmenge (71 gr) bei 138—145° (3 mm) über; Rückstand 15 gr.

Das Ketongemisch (71 gr) wurde in 100 cm³ Alkohol gelöst und mit einer warmen Lösung von 95 gr Pikrinsäure in 900 cm³ Alkohol

¹⁾ L. Rousset. Bl. [3] 15, 59 (1896).

vermischt; beim Erkalten krystallisierten 71 gr praktisch reines α -Pikrat vom Smp. 113—116° aus, das nach nochmaligem Umkrystallisieren den Smp. 118° aufwies. Durch Eindunsten der Mutterlauge auf 500 cm³ wurden 41 gr reines β -Pikrat vom Smp. 82° erhalten, durch weiteres Eindunsten auf 250 cm³ noch 40 gr vom gleichen Smp., schliesslich auf 100 cm³ noch 5 gr weniger reines vom Smp. 76—92°. Gesamtausbeute 71 gr α -Pikrat (entspricht 30,5 gr α -Keton) und 86 gr β -Pikrat (entspricht 36,5 gr β -Keton). Verlust bei der Aufarbeitung 4 gr (wohl hauptsächlich β -Keton). Das Verhältnis der beiden Ketone ist also ungefähr 42,5:57,5%.

Durch Zersetzen der reinen Pikrate mit Sodalösung auf dem Wasserbade und Destillation im Vakuum wurden die beiden Ketone rein gewonnen.

Das α -Keton weist einen ganz schwachen, wenig charakteristischen Geruch auf, der jedenfalls nicht an Neroliöl erinnert.

Das reine β -Keton dagegen (Smp. nach Umkrystallisieren aus Xylol 54°) besitzt einen sehr anhaftenden Geruch, der an Acetophenon und β -Naphthol-methyläther (Yara-Yara) anklingt.

Zur Vollständigkeit wurden noch die Oxime dargestellt und durch Erwärmen mit Phosphorpentachlorid in Petroläther der *Beckmann*-schen Umlagerung unterworfen, die bei den Methyl-naphthyl-ketonen noch nicht unternommen worden ist; sie verlief in fast theoretischer Ausbeute. Die Schmelzpunkte der erhaltenen Derivate sind die folgenden:

	α	β
Oxim des Ketons	137—138°	145—146°
Acetat des Amins	159°	131—132°
Amin	50—50,5°	111°

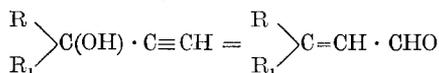
Genf-Vernier, Laborat. d. Firma *L. Givaudan & Cie.*

Ungesättigte Aldehyde aus Acetylen-alkoholen

von H. Rupe und E. Kambli.

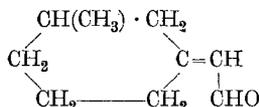
(28. V. 26.)

Acetylen-alkohole (Äthinyl-carbinole) sind jetzt leicht zugänglich geworden, da sie aus den Natriumverbindungen der Ketone und Acetylen direkt entstehen. Wir haben nun gefunden, dass diese tertiären Acetylen-alkohole beim Erwärmen mit Säuren — weitaus am besten geht es mit Ameisensäure — umgelagert werden zu ungesättigten Aldehyden nach der Gleichung:



welche Formulierung wir mit allem Vorbehalt geben, da die Konstitution der neuen Aldehyde noch nicht mit Sicherheit experimentell begründet ist. Die Umlagerung zum Aldehyd erfolgt mit sehr guter Ausbeute, gewöhnlich beträgt diese 80% und mehr der Theorie.

Wir prüften diese Reaktion bis jetzt zunächst beim 3-Methylcyclohexanol-acetylen (optisch aktiv), aus welchem wir den Aldehyd



erhielten.

0,1204 gr Subst. gaben 0,3448 gr CO₂ und 0,1097 gr H₂O

C₉H₁₄O Ber. C 78,21 H 10,21 %

Gef. „ 78,11 „ 10,20 %

Stark riechendes Öl, Sdp. 10 mm = 85°; [α]_D = + 133°; d₄²⁰ = 0,9433; Smp. des Semicarbazones = 205°; Smp. des Oximes = 81°. Ferner nahmen wir dieselbe Umlagerung vor beim Dimethyl-äthinyl-carbinol (aus Aceton), dem Methyl-äthyl-äthinyl-carbinol, dem Cyclohexanol-carbinol und dem 2,5-Methyl-isopropylcyclohexanol-carbinol (aus Tetrahydro-carvon), immer mit dem gleichen günstigen Resultate, nur bei der Verwendung des Acetylen-alkoholes aus Aceton waren die Ausbeuten an Aldehyd weniger gute.

Wir möchten uns zur Zeit auf diese kurze vorläufige Mitteilung beschränken, um uns, da die Konstitution der Umlagerungsprodukte, sowie der Mechanismus dieser Reaktion noch aufzuklären sind, die ungestörte weitere Bearbeitung dieses Gebietes zu sichern.

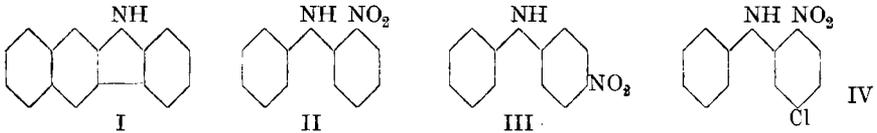
Basel, Anstalt für Organische Chemie.

Über Acetylierung von Derivaten des Diphenylamins mit Essigsäure-anhydrid und Zinkchlorid

von F. Kehrmann und E. Baumgartner¹⁾.

(29. V. 26.)

Der eine von uns, *Oulevay* und *Regis*²⁾ haben vor mehreren Jahren beobachtet, dass sich Benzo-2,3-carbazol (F. I),



welches zur Acetylierung nach *Graebe* und *Knecht*³⁾ mit Essigsäure-anhydrid in zugeschmolzenen Röhren auf 230—240⁰ erhitzt werden muss, zwar nicht durch mehrstündiges Kochen mit dem Anhydrid und entwässertem Natriumacetat, wohl aber durch ¼-stündiges Erwärmen mit Anhydrid und Zinkchlorid glatt acetylieren lässt.

Wir haben nun gefunden, dass sich mehrere andere Derivate des Diphenylamins, besonders die Nitroderivate, welche der Acetylierung mit Essigsäure-anhydrid und Natriumacetat einen teilweise unüberwindlichen Widerstand entgegensetzen, bei Gegenwart von Zinkchlorid äusserst leicht acetylieren lassen. Wir wollen nicht versäumen darauf hinzuweisen, dass *Franchimont*⁴⁾ im Jahre 1879 anscheinend zum erstenmale die günstige Wirkung des Zinkchlorids beobachtet hat. Er empfiehlt seine Anwendung bei der Acetylierung von Kohlenhydraten. Während die Nitroderivate des Diphenylamins goldgelb (p-Derivate) bis orangerot (o-Derivate) sind, bewirkt in allen Fällen die Acetylierung des NH-Restes eine Aufhellung bis fast zur Farblosigkeit.

Experimenteller Teil.

Acetylierung von o-Nitro-diphenylamin (F. II).

*Schöpf*⁵⁾ hat vergeblich versucht, diesen Körper durch Erhitzen mit Acetylchlorid im zugeschmolzenen Rohr zu acetylieren. Mit Essigsäure-anhydrid und Zinkchlorid hingegen gelingt die Darstellung ganz leicht, wenn man folgendermassen verfährt: 4 gr Nitro-diphenylamin werden mit 10 gr Anhydrid auf 50⁰ erwärmt und in Anteilen unter Umschütteln mit kleinen Stückchen Zinkchlorid in Stangenform ver-

¹⁾ Teilweiser Auszug aus der Doktor-Dissertation von E. Baumgartner, Lausanne 1925.

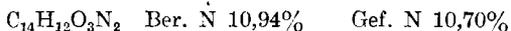
²⁾ B. 46, 3712 (1913).

³⁾ A. 202, 1 (1880).

⁴⁾ B. 12, 2058 (1879).

⁵⁾ B. 23, 1840 (1890).

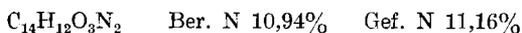
setzt. Die Lösung färbt sich zuerst dunkelgrün, dann hellgrün und zuletzt gelbbraun. Man erwärmt nach Wasserzusatz zur Zerstörung des überschüssigen Anhydrids und kühlt dann ab, worauf das Produkt nach einiger Zeit fest wird. Nach dem Umkrystallisieren aus Benzol wurden hellschwefelgelbe, glänzende Prismen vom Smp. 134—135° erhalten. Sie sind unlöslich in Wasser, leichtlöslich in den meisten organischen Lösungsmitteln und wurden zur Analyse bei 100° getrocknet.



Wie vorauszusehen war, hat die Acetylierung des NH-Restes hier eine beträchtliche farberhöhende Wirkung, da o-Nitro-diphenylamin intensiv orangefarbig ist.

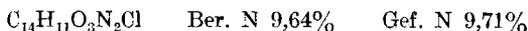
Acetyl-p-nitro-diphenylamin (F. III).

Wir erhielten diesen Körper in schlechter Ausbeute durch Nitrieren von 20 gr Acetyl-diphenylamin, gelöst in 200 gr Eisessig bei 12° mit 66 cm³ konz. Salpetersäure von 1,52 spez. Gewicht. Nach 4-stündigem Stehen fiel durch Wasser ein Gemisch von Nitrokörpern aus, aus welchem durch mühsames fraktioniertes Umkrystallisieren schliesslich etwas mehr als 1 gr Mononitro-derivat gewonnen wurde, welches fast farblose, scharf bei 99—100° schmelzende Kryställchen bildete. Das daraus durch Verseifen mit alkoholischer Kalilauge dargestellte p-Nitro-diphenylamin, zitronengelbe Krystalle vom Smp. 133°¹⁾, wurde durch 48-stündiges Sieden am Rückflusskühler mit Essigsäure-anhydrid und Natriumacetat nur zum kleinen Teil, ganz leicht aber nach dem oben beim Isomeren beschriebenen Verfahren acetyliert und ein mit dem durch Nitrieren von Acetyl-diphenylamin dargestellten Nitro-derivat identisches Produkt erhalten. Die Stickstoffbestimmung ergab:



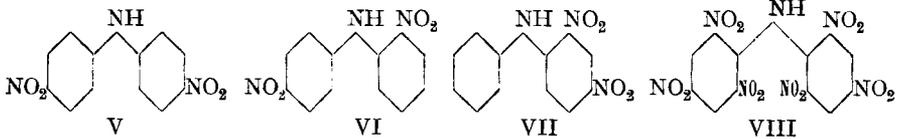
Acetylierung von 2-Nitro-5-chlor-diphenylamin (F. IV).

Dieses Derivat des Diphenylamins, welches durch Einwirkung von Anilin auf das Dinitro-chlorbenzol von *Laubenheimer* erhalten wird, wird von Essigsäure-anhydrid und Natriumacetat auch bei mehrstündigem Kochen nicht acetyliert, hingegen ganz leicht innerhalb einer Stunde auf dem Wasserbade bei Gegenwart von Zinkchlorid. Das Reaktionsprodukt wurde zunächst aus Alkohol und dann aus Petroläther umkrystallisiert und bildete fast ungefärbte Krystalle vom Smp. 98°.



¹⁾ Eug. Lellmann B. 15, 826 (1882).

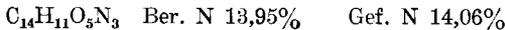
Acetylierung von 4,4'-Dinitro-diphenylamin (F. V).



Nach den Angaben von *Nietzki* und *Witt*¹⁾ dargestelltes Di-p-dinitro-diphenylamin, völlig unangreifbar durch Erhitzen zum Sieden mit dem Anhydrid und Natriumacetat, wurde leicht und quantitativ bei Gegenwart von Zinkchlorid acetyliert. Das erhaltene Produkt, gelblichweiße Krystalle, schmolz bei 162—163° und war identisch mit dem von *Gnehm* und *Werdenberg*²⁾ durch Nitrieren von Acetyldiphenylamin erhaltenen Derivat. Nach dem Verseifen durch kurzes Kochen mit alkoholischer Natronlauge wurde das gelbe Dinitrodiphenylamin vom Smp. 214—215° zurückerhalten.

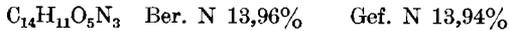
Acetylierung von 2,4'-Dinitro-diphenylamin (F. VI)¹⁾

Auch dieses Derivat des Diphenylamins wird nicht bei Gegenwart von Natriumacetat, wohl aber leicht mit Zinkchlorid durch das Anhydrid acetyliert; das anfangs ölige Produkt wird nach einigem Stehen fest und krystallisiert dann aus Benzol in fast farblosen Krystallen vom Smp. 129—130°.



Durch Verseifen wurde das Ausgangsmaterial zurückerhalten.

Die Acetylierung von 2,4-Dinitro-diphenylamin (F. VII) verläuft unter den gleichen Bedingungen wie diejenige des 2,4'-Derivates, dauert jedoch anscheinend etwas länger. Die mit Petroläther aus der gesättigten Benzollösung ausgeschiedenen Krystalle schmolzen bei 151—152°. Es waren hellgelbe Blättchen, die nach dem Pulvern und Trocknen bei 110° analysiert wurden.



Auch das

Hexanitro-diphenylamin (F. VIII).

wird von dem Anhydrid und Zinkchlorid bei 100° glatt acetyliert, jedoch bei dem Versuch, das überschüssige Anhydrid durch Erwärmen mit Wasser zu zerstören, wieder verseift. Da *Hantzsch* und *Grolski*³⁾ den Körper durch Einwirkung von Acetylchlorid auf die Silberverbindung der Aurantia dargestellt haben, scheint uns einstweilen diese letztere Methode den Vorzug zu verdienen.

Lausanne, Organisches Laboratorium der Universität,
Mai 1926.

¹⁾ B. 12, 1400 (1879).

²⁾ C. 1899, II, 961.

³⁾ B. 41, 1747 (1908).

Untersuchungen über Derivate des β -Methylanthrachinons.

VIII. Mitteilung.

Bromierung des 1,8-Dinitro-2-methylanthrachinon

von R. Eder und O. Manoukian.

(31. V. 26.)

In der Literatur sind bisher Nitro-brom-anthrachinone noch nicht beschrieben. Wir haben die Einführung von Halogen in die Seitenkette beim 1,8-Dinitro-2-methylanthrachinon versucht, in der Hoffnung, so zu in der Seitenkette halogenierten Nitro- resp. Oxy-anthrachinonen und durch Verseifung des Halogens zu entsprechenden Carbinolen resp. Aldehyden zu gelangen. Ein Erfolg in dieser Richtung wäre interessant gewesen, weil z. B. das 1,8-Dioxy-anthrachinon-3-carbinol, das Aloe-emodin, in der Natur vorkommt.

Es gelang uns, das 1,8-Dinitro-2-methyl- ω -mono-brom-anthrachinon darzustellen, aber alle Versuche zur Reduktion oder Verseifung des Körpers gaben unbefriedigende Resultate. Nach vielen erfolglosen Versuchen mussten wir uns damit begnügen, die Konstitution des Bromkörpers festzulegen. Es gelang dies eindeutig durch Oxydation zur Carbonsäure, wobei 1,8-Dinitro-anthrachinon-2-carbonsäure entstand. Das Halogen war also in der Tat in die Seitenkette eingetreten.

Was die Tatsache anbelangt, dass es auch bei Anwendung eines grossen Überschusses von Brom nicht gelingt, mehr als ein Atom Brom einzuführen, so überraschte dies anfänglich, weil z. B. bei der Bromierung des Methyl-¹⁾ und 1-Chlor-methylanthrachinons²⁾ in der Seitenkette stets fast ausschliesslich Dibromderivate erhalten werden. Offenbar stellt die Nitrogruppe ein Hindernis dar. Zur Bekräftigung dieser Annahme sei angeführt, dass auch in der Benzolreihe eine direkte Beeinflussung bei der Substitution in der Seitenkette durch kernständige Nitrogruppen beobachtet worden ist. So soll nach Wachendorj³⁾ die Halogenierung der drei Nitro-toluole in der Seitenkette beim o-Derivat am schlechtesten, beim p-Derivat am besten gehen. Nach Locher⁴⁾ erhält man bei der Einführung von Halogen in die Seitenkette des 1-Nitro-2-methylanthrachinons ebenfalls nur ein Monobromderivat. Beim 1,8-Dinitro-2-methyl-anthrachinon geht die Halogenierung allerdings nicht glatt.

¹⁾ Ullmann und Klüding, B. **46**, 712 (1913).

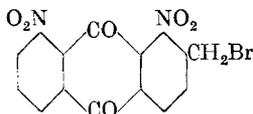
²⁾ Hepp, B. **46**, 709 (1913).

³⁾ A. **185**, 277 (1877).

⁴⁾ A. Locher, Zur Kenntnis des 1-Nitro-2-methylanthrachinons, Diss. E. T. H., Zürich, 1925.

Experimenteller Teil.

1,8-Dinitro-2-methyl- ω -monobrom-anthrachinon



Die folgende Arbeitsweise gab die besten Resultate:

In einem kleinen Kolben mit eingeschlifffenem Rückflusskühler und ebensolchem Tropftrichter wurden 3 gr 1,8-Dinitro-2-methyl-anthrachinon und 15 cm³ Nitrobenzol im Ölbad kurz zum Sieden erhitzt. Nach erfolgter Lösung wurde die Temperatur des Bades auf 170° erniedrigt und nun sehr langsam während sechs Stunden 0,6 cm³ Brom, gelöst in 5 cm³ Nitrobenzol, eingetroppt. Während dieser Zeit muss peinlichst Sorge getragen werden, dass die Temperatur 180° nie übersteigt, sonst entstehen stechend riechende, die Augen reizende Nebenprodukte. Die Reaktionsmasse wird weitere 2—3 Stunden bei dieser Temperatur belassen und dann noch warm mit Alkohol versetzt, wobei das 1,8-Dinitro-2-methyl- ω -mono-brom-anthrachinon kristallinisch ausfällt. Das Rohprodukt schmilzt bei 230—235°. Nach sehr oft wiederholtem Umkrystallisieren aus Eisessig, Xylol und Nitrobenzol wird es, frei von hartnäckig anhaftendem, unverändertem Ausgangsmaterial, in mikroskopischen, glänzenden Prismen erhalten, die einen Stich ins Gelbe aufweisen und bei 249—250° schmelzen.

0,2008 gr Subst. gaben 0,0940 gr AgBr.

C₁₅H₇O₆N₂Br Ber. Br 20,43%

Gef. „ 19,92%

1,8-Dinitro-anthrachinon-2-carbonsäure aus dem Bromprodukt.

0,5 gr Bromderivat wurden nach den Angaben des D. R. P. 229 394 mit 55 cm³ Salpetersäure (70-proz.) zum Kochen erhitzt, wobei alles in Lösung ging. Im Verlaufe von zwei Stunden wurden 2,5 gr Chromtrioxyd eingetragen und während 12 Stunden gelinde weiter gekocht. Die grüne Reaktionsflüssigkeit wurde noch warm sorgfältig mit Wasser verdünnt, wobei die reine 1,8-Dinitro-anthrachinon-2-carbonsäure ausfiel. Smp. 291—292°. Zum Vergleich wurde die Säure auch aus 1,8-Dinitro-2-methylanthrachinon nach demselben Verfahren hergestellt. Die beiden Produkte sind identisch. Damit war auch der Beweis erbracht, dass bei der Bromierung des 1,8-Dinitro-2-methylanthrachinons nach den gemachten Angaben das Halogen in die Seitenkette und nicht in den Kern geht.

Versuche zur Verseifung des ω -Bromatoms.

Der Körper blieb auch nach andauerndem Kochen mit frisch gefälltem Silberoxyd vollständig unangegriffen.

Alkoholisches Natron kam als Verseifungsmittel nicht in Frage, weil es schon mit dem bromfreien Ausgangsmaterial reagiert.

Durch Kochen mit Kaliumacetat in Eisessiglösung wurde eine kleine Menge roter Kryställchen erhalten; die Ausbeute war aber so klein, dass sie nicht weiter untersucht werden konnten.

Der Versuch, das Bromatom durch den Toluolsulfamidrest zu ersetzen, scheiterte daran, dass auch die Nitrogruppen von Toluolsulfamid angegriffen werden, wie dies durch einen Versuch am unbromierten Ausgangskörper konstatiert werden konnte.

Will man den Körper vor der Verseifung reduzieren, so bekommt man halogenfreie Produkte, die sich in keiner Weise krystallisieren lassen.

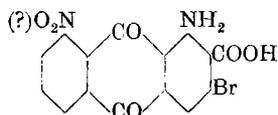
Verhalten des Körpers gegen Schwefelsäure.

Bekanntlich ist konz. resp. 80—90-proz. Schwefelsäure das geeignetste Mittel, um in der Anthrachinonreihe Halogene in der Seitenkette zu verseifen¹⁾.

Es zeigte sich aber überraschenderweise, dass beim 1,8-Dinitro-2-methyl- ω -monobrom-anthrachinon die Einwirkung der Schwefelsäure, unter welchen Bedingungen man auch arbeiten mochte, nicht im erwarteten Sinne erfolgte.

Es entstehen vielmehr dunkel rot-violett gefärbte Produkte, die mit tief violetter Farbe in Soda löslich sind, und die nach ihrem ganzen Verhalten als Amino-brom-anthrachinon-carbonsäure angesprochen werden können.

Da nach den Beobachtungen von *A. Locher*²⁾ bei der Verseifung von 1-Nitro-2-methyl- ω -brom-anthrachinon mit konz. Schwefelsäure 1-Amino-3-brom-2-anthrachinon-carbonsäure entsteht, kommt unserem Produkt vielleicht folgende Konstitution zu:



Mit der näheren Untersuchung dieses Körpers und der Feststellung, ob die Nitrogruppe in der 8-Stellung wirklich erhalten geblieben ist, haben wir uns nicht befasst.

Zürich, Pharmazeutisches Institut der Eidg. Techn. Hochschule.

¹⁾ *Ullmann und Klingenberg*, B. **46**, 712 (1913); D. R. P. 174984.

²⁾ Dissert. E. T. H. Zürich, 1925, p. 36 und 45.

Untersuchungen über Derivate des β -Methylanthrachinons.

IX. Mitteilung.

Über die Einwirkung von Sulfit auf 1,5- und 1,8-Dinitro-2-methylanthrachinon

von R. Eder und O. Manoukian.

(31. V. 26.)

Aus dem D. R. P. 399741 geht hervor, dass 1-Nitro-2-methylanthrachinon durch Behandeln mit Sulfit nicht wie zu erwarten in die entsprechende Sulfosäure übergeführt werden kann. Da 1-Nitro-anthrachinon sowie 1,5- und 1,8-Dinitro-anthrachinon durch die gleiche Behandlung ohne weiteres die entsprechenden Sulfosäuren liefern, muss angenommen werden, dass beim 1-Nitro-2-methylanthrachinon die Nitrogruppe von der benachbarten Methylgruppe stark geschützt wird.

Wir prüften das Verhalten des 1,5- und des 1,8-Dinitro-2-methylanthrachinons beim Behandeln mit Sulfit.

Das 1,8-Dinitro-2-methylanthrachinon ging beim Kochen mit Sulfitlauge, wie zu erwarten war, schon nach einigen Stunden in Lösung.

Das 1,5-Dinitro-2-methylanthrachinon hingegen blieb bei gleicher Behandlung überraschenderweise auch nach andauerndem Kochen unangegriffen.

Man kann diese Tatsache nun vorteilhaft benützen, um aus dem Gemisch von 1,8- und 1,5-Dinitro-2-methylanthrachinon, wie es bei der Dinitration des 2-Methylanthrachinons erhalten wird, das 1,5-Dinitro-2-methylanthrachinon rasch rein zu erhalten.

Versuch:

4 gr eines technisch reinen Dinitrationsgemisches (Smp. 265 bis 270°) wurden in einem Kolben mit 20-proz. Sulfitlauge am Rückfluss zum Kochen erhitzt. Nach 8—10 Stunden war das vorhandene 1,8-Dinitro-2-methylanthrachinon mit brauner Farbe in Lösung gegangen. Das 1,5-Dinitro-2-methylanthrachinon konnte nun abgenutzt werden. Es wurden so 3 gr Rohprodukt vom Smp. über 325° erhalten. Der Körper wurde aus Eisessig umkrystallisiert. Je nachdem bei der Schmelzpunktsbestimmung langsamer oder rascher erhitzt wird, schmilzt der Körper unter Sublimation und Zersetzung zwischen 330—345⁰¹).

Zürich, Pharmazeutisches Institut der Eidg. Techn. Hochschule.

¹⁾ Eder, Widmer und Bütler, Helv. 7, 341 (1924); A. Locher, Zur Kenntnis des 1-Nitro-2-methylanthrachinons. Diss. E. T. H., Zürich 1925.

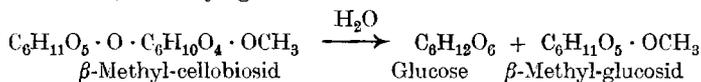
Glucoside XII. Abbau von β -Methyl-cellobiosid in β -Methyl-glucosid

von P. Karrer und M. Tschan.

(5. VI. 26.)

Obwohl uns das Verhalten glucosidischer Derivate verschiedener Zucker zu Enzymen sowie die Analyse ihrer spezifischen Drehungen (*Hudson*) gewöhnlich nicht im Zweifel lässt, ob die betreffende Substanz α - oder β -glucosidischen Charakter hat, scheint es doch erwünscht, die stereochemische Zusammengehörigkeit derartiger α - bzw. β -Glucoside auf einem, von jeder Hypothese freien Weg zu stützen.

Von diesem Gedanken ausgehend, haben wir β -Methyl-cellobiosid enzymatisch zu β -Methyl-glucosid abzubauen versucht:



Die gewünschte Spaltung ist mit dem aus dem Magen-Darmkanal der Weinbergschnecke stammenden Fermentgemisch („Schneckenferment“) gelungen. Dieses greift zwar nicht nur die Bindung zwischen den beiden Glucoseresen der Cellobiosemolekel an, sondern auch jene zwischen dem endständigen Traubenzuckerrest und der „glucosidisch“ gebundenen Methylgruppe. Aber letztere Reaktion verläuft langsamer, so dass es bei geeigneter Versuchsanordnung möglich ist, eine gewisse Menge β -Methyl-glucosid aus β -Methyl-cellobiosid zu erhalten.

Da sich diese Spaltungsreaktion ohne Eingriff am ersten, die OCH_3 -Gruppe tragenden Kohlenstoffatom der Cellobiose abspielt, wird durch sie die sterische Zusammengehörigkeit von β -Methyl-cellobiosid und β -Methyl-glucosid bewiesen.

Experimentelles.

Die Herstellung der Heptacetyl-methyl-cellobiose geschah nach der Vorschrift von *Géza Zemplén*¹⁾. Die Verseifung dieses Acetylderivates zu β -Methyl-cellobiosid hat schon *H. H. Schlubach* ausgeführt²⁾. Wir arbeiteten mit kleiner Abänderung, nämlich folgendermassen:

10 gr Heptacetyl-methyl-cellobiose wurden in 75 cm³ absolutem Methylalkohol und 75 cm³ 4,7-n. methylalkoholischem Ammoniak gelöst, was ca. 1 1/2-stündiges Schütteln erforderte. Die über Nacht stehen gelassene Lösung haben wir im Vakuum bei höchstens 35° eingengt und wieder über Nacht stehen gelassen. Dabei krystallisierte eine beträchtliche Menge Methyl-cellobiosid aus; durch weiteres Konzentrieren der Mutterlaugen liess sich noch mehr davon abscheiden. Das Roh-

¹⁾ B. **53**, 1002 (1920).

²⁾ Z. physiol. Ch. **128**, 149 (1923).

produkt wurde hierauf aus Methylalkohol umkrystallisiert. Die Eigenschaften der reinen Verbindung stimmten mit den von *Schlubach* angegebenen überein; $[\alpha]_D^{20}$ betrug für unser Präparat $-18,5^{\circ}$ (Wasser).

Enzymatische Spaltung. Eine Lösung von 3 gr β -Methyl-cellobiosid in 100 cm³ verdünntem gereinigtem Schneckenferment blieb, mit 1 cm³ Toluol versetzt, im Brutschrank bei 36^o stehen. Von Zeit zu Zeit entnahmen wir ihr 1 cm³ und bestimmten in diesem das Reduktionsvermögen nach *Bertrand*.

Wir fanden:

1 cm ³ reduzierte nach	22	Stunden	10,5	mgr Cu, entsprechend	6	mgr Glucose
1 cm ³ „ „	44	„	15,5	„ „ „	8	„ „
1 cm ³ „ „	136	„	28,5	„ „ „	14	„ „
1 cm ³ „ „	159	„	30,6	„ „ „	15	„ „
1 cm ³ „ „	183	„	35,0	„ „ „	17	„ „

Jetzt wurde die Fermentierung unterbrochen, die Lösung im Vakuum zur Trockene verdampft, der Rückstand mit 8 cm³ 80-proz. Alkohol ausgekocht, der filtrierte alkoholische Extrakt wieder verdampft und das Zurückgebliebene erneut mit wenig absolutem Alkohol ausgezogen. Als wir diesen Extrakt mit β -Methyl-glucosid impften, trat nach kurzer Zeit Krystallisation ein. Die weissen Krystalle erwiesen sich nach nochmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol als reines β -Methyl-glucosid. Smp. 109—110^o, Mischschmelzpunkt mit β -Methyl-glucosid 110^o. Ausbeute 0,15 gr.

Zürich; Chemisches Universitätslaboratorium.

Über die anodische Bildung von Kohlenstofftetrafluorid bei der technischen Aluminiumgewinnung

von W. D. Treadwell und A. Köhl.

(27. V. 26.)

Der normale Verlauf der elektrolytischen Aluminiumgewinnung besteht in einer Zersetzung von Aluminiumoxyd, welches in flüssigem Kryolith gelöst ist. Über die Vorgänge, welche sich hierbei an der Kohlenanode abspielen, sind in der Literatur verschiedene Ansichten vertreten. *J. W. Richards*¹⁾ hat als primären Anodenvorgang die Abscheidung von freiem Sauerstoff angenommen auf Grund von Versuchen, die schon mehr als 20 Jahre zurückliegen. Andererseits wird von ihm angegeben, dass sich die Zersetzung schon mit 2,2 Volt Badspannung ausführen lässt. Aus der Bildungswärme von $\text{Al}_2\text{O}_3 = 380,2$ Cal. würde sich die Zersetzungsspannung, nach *Thomsen* gerechnet, zu $380,2:6 \times 23,07 = 2,75$ Volt ergeben.

¹⁾ Z. El. Ch. 9, 802 (1903).

Wenn nun aber die Anode depolarisierend wirkt unter Bildung von Oxyden des Kohlenstoffs, so ist die entsprechende freie Energie dieses Vorgangs noch in Abzug zu bringen.

Der Betrag der Depolarisation lässt sich bestimmen aus der Verkleinerung, die der normale Sauerstoffdruck von $\frac{1}{5}$ Atm. durch den Anodenvorgang erfährt. Wird durch den Anodenangriff der Sauerstoffdruck auf den Wert p_{O_2} reduziert, so ergibt sich die Depolarisation in Volt zu

$$E = \frac{RT}{4F} \ln \frac{1/5}{p_{O_2}} \quad 1)$$

sofern der betrachtete Anodenvorgang elektromotorisch wirksam ist und nicht nur die Rolle eines chemischen Sekundärvorganges besitzt. Aus der Tatsache, dass in der Praxis auf 1 kgr Aluminium kaum mehr als 500 gr Anodenkohle verbraucht werden, würde sich im Anodengas das Verhältnis von $CO:CO_2 = 4$ ergeben, so dass $p_{CO} = \frac{4}{5}$ und $p_{CO_2} = \frac{1}{5}$ Atmosphären nach dem Kohleverbrauch an der Anode angenommen werden können. Nach Angaben, die uns Herr Direktor *J. Weber*, Neuhausen, freundlichst zur Verfügung stellte, ist der Gehalt der Anodengase an Kohlenoxyd und Kohlendioxyd erheblichen Schwankungen unterworfen. In der Regel entweicht jedenfalls mehr als die Hälfte des Kohlenstoffs in Form von Kohlenoxyd. Zum erheblichen Teil mag die Schwierigkeit der Probenahme der Gase für die schwankende Zusammensetzung verantwortlich sein. Andererseits aber mögen die Schwankungen auch ein Hinweis darauf sein, dass die Bildung des Kohlenoxyds in sekundärer Reaktion erfolgt.

Wenn wir indessen annehmen, dass die Bildung des oben erwähnten Gasgemisches von $\frac{1}{5}$ Atm. CO_2 und $\frac{4}{5}$ Atm. CO auf elektromotorisch wirksamen Vorgängen beruht, so kann die entsprechende Depolarisation der Sauerstoffabscheidung an der Anode leicht berechnet werden. Bei $950^\circ C$, als der wahrscheinlichen Badtemperatur, findet man für die Dissociationskonstante Kp des Kohlendioxyds

$$Kp = \frac{p_{O_2} \cdot p_{CO}^2}{p_{CO_2}^2} = 10^{-16} \quad 2)$$

Mit Verwendung von 2) findet man

$$\frac{1}{p_{O_2}} = 10^{16} \cdot 4^2 = 10^{17,2}; \lg \frac{1}{p_{O_2}} = 17,2$$

und kann mit diesem Sauerstoffdruck nach 1) die Depolarisation bestimmen. Indem man für die Konstanten von 1) ihre Werte einsetzt, nämlich $F = 96500$ Coulomb, $R = 8,324$ Voltcoulomb, $T = 1223$ und zu dekadischen Logarithmen übergeht, so findet man für die anodische Depolarisation

$$E = 0,061 \lg \frac{1/5}{p_{O_2}} = 0,061 \cdot 16,5 = 1,07 \text{ Volt.}$$

Die Zersetzungsspannung des Aluminiumoxyds nach der Gleichung



würde danach $2,75 - 1,07 = 1,68$ Volt betragen, während eine Beobachtung von *J. W. Richards*¹⁾ auf $2,2$ Volt lautet.

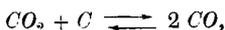
Ähnliche Werte haben *G. Gin*²⁾ ($2,3$ Volt) und *Fedotjef* und *Iljinsky*³⁾ ($2,1$ Volt) angegeben. Der Zersetzungsspannung von *Richards* würde eine anodische Depolarisation von $2,75 - 2,2 = 0,53$ Volt entsprechen. Daraus folgt mit Benützung von Gl. 1)

$$0,53 = 0,061 \lg \frac{1/5}{p_{O_2}}, \quad \text{woraus} \quad p_{O_2} = 10^{-9,37}$$

und weiter nach Gl. 2)

$$\frac{p_{CO_2}}{p_{CO}} = 10^9 \sqrt{p_{O_2}} = 10^{3,32}.$$

Danach würde an der Anode primär praktisch reines Kohlendioxyd gebildet. Die vorwiegende Bildung von Kohlenoxyd, welche aus dem Anodenverbrauch resultiert und auch von *Haber*⁴⁾ angenommen worden ist, wäre demnach das Resultat des sekundären Vorganges

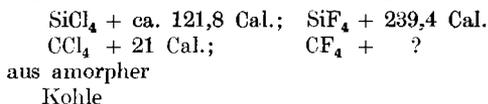


von dem es fraglich erscheint, ob er an der stark belasteten Anode eines Industrieofens bis in die Nähe des Generatorgleichgewichtes elektromotorisch wirksam sein wird.

Das Verarmen des Kryolithbades an Aluminiumoxyd bedingt erst ein langsames, dann immer rascher werdendes Steigen der Badspannung und weist schliesslich auf wesentliche Änderungen im Anodenvorgang hin (Anodeneffekt⁵⁾).

Die Entladung von Fluorionen und die Bildung von Kohlenstofftetrafluorid mit der Anodenkohle scheinen als nächstliegende elektrochemische Vorgänge in Frage zu kommen und sollen daher im folgenden näher betrachtet werden.

Es fragt sich zunächst, um welchen Betrag die anodische Fluorabscheidung durch die Bildung von Kohlenstofftetrafluorid depolarisiert werden könnte. Man ist hier auf rohe Schätzungen angewiesen, da die Bildungswärme von Kohlenstofftetrafluorid nicht bekannt ist, sondern nur diejenige der folgenden analogen Verbindungen:



¹⁾ l. c.

²⁾ Ber. intern. Kongress f. angew. Ch. IV, 502.

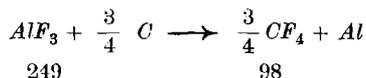
³⁾ Z. anorg. Ch. **80**, 131 (1913).

⁴⁾ Z. El. Ch. **8**, 607 (1902).

⁵⁾ Vergl. *Wartenberg*, Ch. Z. **50**, No. 63, S. 446 (1926).

Wir schätzen nun aus diesen Daten, dass der Ersatz von Silicium durch Kohlenstoff in diesen Verbindungen die Bildungswärme um ca. 109 Cal. erniedrigt und ebenso der Ersatz von vier Fluoratomen durch vier Chloratome und nehmen dementsprechend die Bildungswärme von Kohlenstofftetrafluorid zu 130 Cal. an.

Gemäss der Umsetzung



würde sich die Zersetzungsspannung von Aluminiumfluorid, nach *Thomsen* gerechnet, zu $151:3 \times 23,07 = 2,18$ Volt ergeben. Bei obiger Schätzung ist nun freilich nicht mit Kryolith, sondern mit Aluminiumfluorid gerechnet worden. Es ist also die Bildungsenergie des Komplexes, die um 14 Cal. betragen dürfte, vernachlässigt worden. Andererseits ist aber wohl auch die nach *Thomsen* gerechnete Zersetzungsspannung um ein oder mehrere Zehntel Volt zu hoch, so dass sich die beiden Fehler zum Teil kompensieren werden. Vom energetischen Standpunkt aus wären danach die anodische Bildung von Kohlenstofftetrafluorid und von Kohlendioxyd bei der Elektrolyse einer aluminiumoxydhaltigen Kryolithschmelze mit einer Kohleanode einander ziemlich gleichwertig.

Der Umstand, dass Fluor schon bei Zimmertemperatur mit Kohlenstaub unter Feuererscheinung reagiert, wie *Moissan* gefunden hat, und wie kürzlich von *Fr. Fichter*¹⁾ sehr eindrucksvoll in einer kinematographischen Vorführung gezeigt worden ist, scheint auf den ersten Blick dafür zu sprechen, dass die anodische Fluorabscheidung durch Bildung von Kohlenstofftetrafluorid beträchtlich erleichtert werden kann.

*Hérault*²⁾ erhielt bei der Elektrolyse von reinem geschmolzenen Kryolith wenig oder gar kein freies Fluor. Über analoge Versuche berichten *Muthmann*, *Hofer* und *Weiss*³⁾ und geben an, dass das Fluor nicht als solches entweiche, sondern sich mit der Kohleanode verbinde. Im Anfang des Versuches besaßen die Anodengase einen stechenden, an Fluorwasserstoff erinnernden Geruch. In der Aluminiumfabrikation, wo stets mit einem Aluminiumoxyd-haltigen Elektrolyten gearbeitet wird, sollen indessen nur Spuren von Kohlenstofftetrafluorid anodisch entstehen. Nach unsern eigenen orientierenden Versuchen genügen schon kleine Mengen von Oxyden im Elektrolyten, um die Bildung von Kohlenstofftetrafluorid zu verhindern.

¹⁾ Demonstration eines Fluorfilms in der Frühjahrsversammlung der Schweiz. Chem. Ges. (1926).

²⁾ Jahrb. f. Elektrochemie **7**, 363 (1900).

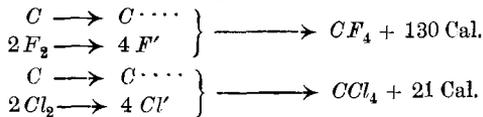
³⁾ A. **320**, 237 (1901).

Sehr wichtig zur Beurteilung der elektromotorischen Wirksamkeit von Kohlenstofftetrafluorid sind nun die Versuche zur praktischen Darstellung des Fluors nach *Argo, Mathers, Humiston* und *Anderson*¹⁾, und nach *F. Meyer* und *W. Sandow*²⁾. Diese Autoren elektrolysieren eine Schmelze von Alkalihydrofluorid bei 220—300° C mit einer Kupferkathode und einer Graphitanode, wobei das Fluor mit Ausbeuten bis zu 77% erhalten wird. Nach *Meyer* und *Sandow* bestehen die Verunreinigungen des erhaltenen Fluors aus Fluorwasserstoffdämpfen und nur Spuren von Fluorkohlenstoff. Ein intensiver Angriff der Graphitanode findet nur solange statt, als der Elektrolyt noch wasserhaltig ist. In diesem Stadium findet anodische Ozonbildung statt.

Sehr interessant ist die Beobachtung von *Meyer* und *Sandow*, wonach ihr Fluorgas nur ganz geringe Mengen von Kohlenstofftetrafluorid enthielt. Zur Prüfung leiteten sie das Gas über glühendes Kupferoxyd und bestimmten das Kohlendioxyd, das von der Oxydation des Kohlenstofftetrafluorids herrührte. In einem Versuch entsprach die Menge 0,1, in einem weitem Versuch mit anderer Graphitanode 0,7 Volumprozent.

Weiterer Aufklärung bedürfen die Versuche von *Simons* und *Hildebrand*³⁾, welche vergebens versuchten, die E. M. K. ihres Fluorgenerators nach Unterbrechung des Stromes zu messen; die Spannung sank dabei rasch auf Null herab.

Denkt man sich die Bildung von Kohlenstofftetrachlorid und Kohlenstofftetrafluorid nach folgendem Schema verlaufend:

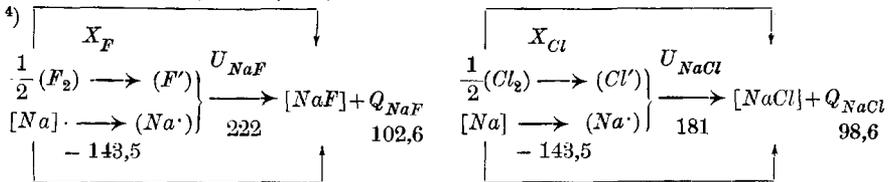


so tritt durch Vergleich der einzelnen Stufen die festere Bindung des Fluors gegenüber dem Chlor deutlich hervor. Mit Hilfe des *Born*'schen Kreisprozesses⁴⁾ findet man nämlich, dass beim Übergang von 1 Äqui-

¹⁾ Tr. Am. Elektrochem. Soc. **35**, 335 (1919).

²⁾ B. **54**, 759 (1921).

³⁾ Am. Soc. **46**, 2223 (1924).

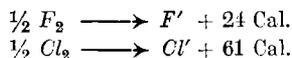


Im obigen Schema bedeuten die runden Klammern den gasförmigen, die eckigen Klammern den festen Zustand. *Q* stellt die Bildungswärme des Halogenids aus festem Metall und gasförmigem Halogen dar, *U* ist die Gitterenergie des Halogenids. Die Bildungsenergie der gasförmigen Halogenionen aus dem elektroneutralen Gas findet man dann zu:

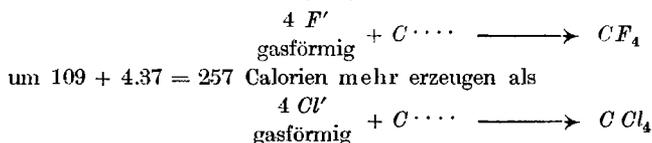
$$X_F = 102,6 - 222 + 143,5 = 24,1 \text{ Cal.}$$

$$X_{Cl} = 98,6 - 181 + 143,5 = 61,1 \text{ Cal.}$$

valent gasförmigen Chlors in gasförmiges Ion 37 Calorien mehr entwickelt werden als bei der entsprechenden Reaktion des Fluors. Man findet



Da nach unserer Schätzung die Bildungswärme von Kohlenstofftetrafluorid diejenige von Kohlenstofftetrachlorid um 109 Calorien übertrifft, so muss der Vorgang



woraus auf eine sehr feste Bindung des Fluors am Kohlenstoff geschlossen werden muss. Im Sinne von *C. A. Knorr*¹⁾ hat man sich vorzustellen, dass die Halogenatome die 4 Aussenelektronen des Kohlenstoffs mit diesem gemeinschaftlich übernehmen. Kohlenstofftetrafluorid stellt demnach eine sehr stabile homoeopolare Verbindung dar, von der man annehmen muss, dass sie elektromotorisch nicht wirksam sein wird. Die anodische Bildung von Kohlenstofftetrafluorid wird daher Potentiale voraussetzen, die auch die Entstehung freien Fluors ermöglichen, wie das auch bei der Bildung von Kohlenstoffchloriden der Fall ist²⁾. Für den homoeopolaren Charakter des Kohlenstofftetrafluorids spricht auch die geringe Löslichkeit des Gases in Wasser und sein Widerstand gegen hydrolytische Spaltung.

Zur Untersuchung dieser Eigenschaften wurden mehrere Liter Kohlenstofftetrafluoridgas nach der Methode von *Chabrié*³⁾ durch Überleiten von Kohlenstofftetrachlorid-Dämpfen über Silberfluorid oberhalb von 200° C dargestellt.

Das Silberfluorid wurde, auf mehrere Schiffchen verteilt, in ein schwach aufwärts geneigtes Eisenrohr geschoben und darin mit den Dämpfen von Kohlenstofftetrachlorid zur Reaktion gebracht. Zu dem Zweck wurde am unteren Ende des Rohres ein kleiner, mit Kohlenstofftetrachlorid beschickter Kolben angeschlossen. Der Inhalt wurde im gelinden Sieden erhalten, so dass die austretenden Dämpfe das Silberfluorid dauernd bespülten. Am oberen Ende des Rohres entwich Kohlenstofftetrafluorid mit reichlichen Mengen von unverändertem

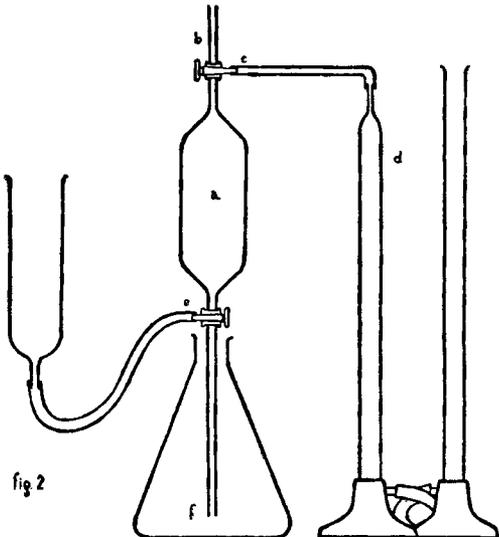
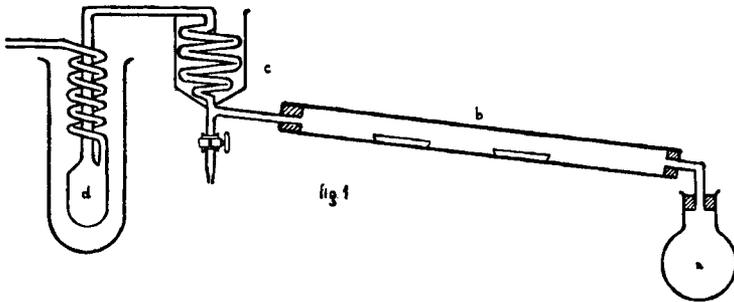
¹⁾ Z. anorg. Ch. **129**, 109 (1923).

²⁾ Die Bemerkung von *R. Lorenz*, Z. El. Ch. **8**, 203 (1902) über die Entstehung von Kohlenstoffchloriden bei der Elektrolyse von geschmolzenen Halogenverbindungen bei genügend hohen Temperaturen und Stromdichten lässt wohl keinen Zweifel darüber, dass die Bildung als Nebenprodukt bei der Chlorentwicklung gemeint ist. Eine Depolarisation durch Bildung von Kohlenstoffchloriden unterhalb des Chlorpotentials kommt dagegen nicht in Frage.

³⁾ C. r. **110**, 1202 (1890).

Kohlenstofftetrachlorid. Das letztere wurde in einer kleinen KÜhl-
schlange in Eis kondensiert und von Zeit zu Zeit dem Kochgefäß
wieder zugeführt, da es beträchtliche Mengen von Kohlenstofftetra-
fluorid gelöst enthielt. Das weiterströmende Kohlenstofftetrafluorid-
Gas wurde dann in einer Äther-Kohlendioxydmischung verflüssigt
und darin aufbewahrt. Fig. 1 zeigt die verwendete Versuchsanordnung.
Während zu Anfang die Gasentwicklung flott vonstatten ging, wurde
der Umsatz in dem Mass, wie sich das Silberfluorid mit Silberchlorid
umhüllte, langsamer. Um daher das Silberfluorid voll auszunützen,
muss die Behandlung mit den Kohlenstofftetrafluorid-Dämpfen etwa
2—3 Stunden fortgesetzt werden.

Nach *Moissan* ist Kohlenstofftetrafluorid in Wasser unlöslich;
eine genauere Bestimmung der Löslichkeit fehlt indessen. Wir wählten
für die Löslichkeitsbestimmung den in Fig. 2 abgebildeten Apparat.



Das Rohgas wurde durch fraktionierte Destillation gereinigt und
ein gemessenes Volumen in der *Hempel'schen* Bürette *d* über Queck-

silber abgesperrt. Hierauf wurde die 300 cm³ fassende Pipette *a* mit ausgekochtem Wasser gefüllt und sodann ein Teil desselben durch ein gemessenes Volumen Kohlenstofftetrafluorid verdrängt. Durch Schütteln wurde die Sättigung der Lösung beschleunigt und gleichzeitig dafür gesorgt, dass das Gas genau mit Atmosphärendruck über dem Wasser stand. Nach Einstellung des Gleichgewichtes wurde durch Einpressen von Quecksilber bei *e* der nicht absorbierte Gasrest in die Messburette zurückgeführt und bestimmt. Auf diese Weise wurden die folgenden Löslichkeiten des Kohlenstofftetrafluorids gemessen.

7,45 cm³ in 100 cm³ Wasser von 16° C

7,25 cm³ in 100 cm³ Wasser von 17° C

6,5 cm³ in 100 cm³ Wasser von 20° C

Moissan berichtet, dass Kohlenstofftetrafluorid in alkoholischem Kali nur langsam verseift werde. Nach einer Stunde soll die Lösung noch unverändertes Gas enthalten, während kaltes Wasser und wässrige Alkalien keine Verseifung bewirken. Wir fanden die Widerstandsfähigkeit des Gases gegen wässrige Lösung bestätigt. Auch beim Erhitzen mit Wasser im Druckrohr auf 100° konnte nach einer Stunde noch keine Zersetzung konstatiert werden. Das Glasrohr darf bei diesem Versuch nicht zugeschmolzen, sondern nur mit Gummi und Glasstopfen verschlossen werden. Beim Zuschmelzen ist eine Zersetzung des Gases an der erhitzten Glaswand und entsprechende Ätzung nicht zu vermeiden.

Erst beim Erwärmen einer Lösung des Gases in alkoholischem Kali oder in Kaliumäthylat macht sich nach einigen Stunden eine beträchtliche Hydrolyse bemerkbar. Das Gas wurde zur Prüfung in kleine, ca. 25 cm³ fassende *Hempel*-Pipetten gebracht, welche mit dem betreffenden Verseifungsmittel gefüllt waren. Es wurde dabei rasch absorbiert bis auf einen kleinen Rest (unter 1 cm³), welcher aus beigemengter Luft bestand. Nach erfolgter Einwirkung wurde die Lösung genau neutralisiert und elektrometrisch mit Ferrichloridlösung titriert. In der folgenden Tabelle sind die erhaltenen Resultate zusammengestellt.

Gasmenge cm ³	Verseifungsmittel	Dauer in Std.	Temp.	mgr Fluor- gef.	Prozent verseift
16,1	1-n. KOH in Alkohol	1	18	1	2,5
14,3	1-n. KOH in Alkohol	5	18	1,1	2,5
15,0	1-n. KOH in Alkohol	24	18	5	11,5
17,0	1-n. KOH in Alkohol	2	60	4,4	9
12,2	Natriumäthylat	1	18	12,5	35
14,5	Natriumäthylat	2	60	7,5	20

Neben der Verseifung tritt teilweise Verharzung oder Polymerisation ein, die sich durch eine Braunfärbung der Lösung bemerkbar

macht. Zum Vergleich wurden einige analoge Verseifungsversuche mit Kohlenstofftetrachlorid ausgeführt, deren Ergebnisse in der folgenden Tabelle zusammengestellt sind.

gr CCl ₄ angew.	Verseifungsmittel	Dauer in Std.	Temp.	mgr Chlor gef.	Prozent verseift
0,2	1-n. KOH in Wasser	2	ca. 60	8	4,5
0,2	1-n. KOH in Alkohol	2	ca. 60	8	4,5
0,15	Natriumäthylat	2	ca. 60	44	30

Das durch die Verseifung entstandene Chlorion wurde mit Silbernitrat elektrometrisch titriert. Auch bei diesen Versuchen trat eine bedeutende Braunfärbung der Lösung auf, während andererseits nur ein relativ kleiner Prozentsatz des angewandten Kohlenstofftetrachlorids verseift wurde.

Analytischer Nachweis von Kohlenstofftetrafluorid.

Bei dem ausgesprochen homoeopolaren Charakter des Kohlenstofftetrafluorids war eine Komplexbildung oder Ionenreaktion, die als empfindlicher Nachweis dienen könnte, nicht zu erwarten. Beim Erhitzen des trockenen, über Quecksilber abgesperrten Gases tritt vor dem Erweichen des Glases Zersetzung ein, wie schon von *Moissan* beobachtet wurde. Auf der Glasoberfläche bildet sich dabei ein weisser, leicht sublimierbarer Beschlag; gleichzeitig wird das Glas geätzt. Russabscheidung konnten wir nicht wahrnehmen. Das erwähnte weisse Sublimat stellt wahrscheinlich ein Polymerisationsprodukt dar, bestehend aus höheren, fluorierten Kohlenwasserstoffen. Mit Schwefelsäure im Platintiegel erwärmt, gab das Sublimat keine Spur einer Ätzung auf Glas, was auf seinen homoeopolaren Charakter schliessen lässt. Es geben auch die Produkte¹⁾, die man bei der pyrogenen Zersetzung von Kohlenstofftetrachlorid erhält, beim Erwärmen mit Schwefelsäure keinen Chlorwasserstoff ab.

Für den qualitativen Nachweis schien die Ätzung von Glas bei der pyrogenen Zersetzung des Gases am besten geeignet zu sein. Zu dem Zweck wurde Kohlenstofftetrafluorid mit reinem Wasserstoff in Mengen von 8, 1, 0,5, 0,1 und 0,025 Volumprozenten gemischt. Die über gesättigter Natriumchloridlösung abgesperrten Gasmischungen wurden mit einigen cm Überdruck durch eine feine Glaskapillare gepresst und beim Austritt entzündet. An einer wassergekühlten Glasfläche (Reagenzglas) erzeugte die Flamme eine charakteristische Flußsäureätzung. Durch vorgängiges Waschen des Gases mit Lauge liesse sich Fluorwasserstoff und Siliciumtetrafluorid entfernen, so dass

¹⁾ C₆Cl₆: *R. Lorenz* l. c.; C₂Cl₄, C₂Cl₆, C₆Cl₆: *W. v. Bolton*, Z. El. Ch. **8**, 165 (1902); C₆Cl₆: *W. Wettstein*, Diss. E. T. H. 35, (1923).

die Ätzung für Kohlenstofftetrafluorid recht charakteristisch wird. Ein Liter Wasserstoff mit einem Gehalt von 0,025% CF_4 erzeugte noch eine sehr deutliche Ätzung. Wahrscheinlich liesse sich noch mit dem zehnten Teil des Gases, entsprechend 0,02 mgr Fluor, eine wahrnehmbare Ätzung erzielen. Die Verwendung von Wasserstoff als brennbares Gas dürfte besonders geeignet sein; aber auch mit brennendem Kohlenoxyd, dem 1% CF_4 zugesetzt war, konnten intensive Ätzwirkungen auf Glas erzeugt werden.

Bei der Ausarbeitung dieser Ätzprobe wurden wir durch Herrn dipl. chem. *Geribello* auf das eifrigste unterstützt.

Im folgenden soll nun über die Ätzversuche berichtet werden, die wir mit den Anodengasen eines grossen Betriebsofens in der Aluminiumfabrik in Chippis (Wallis) in beliebigen Stadien des Betriebs ausgeführt haben.

An den Anodenkohlen eines Aluminiumofens treten die elektrolytisch erzeugten Gase an einzelnen Stellen als gelbe Flämmchen aus der erstarrenden Schmelze hervor. Nach einiger Zeit verstopfen sich diese Gaskanälehen, während sich an anderen Stellen wieder neue bilden. Man erkennt nun leicht, dass die aus der Tiefe kommenden Exhalationen in der Regel das Aussehen von kleinen Stichflammen besitzen, während von denjenigen Stellen der Anode, die oberflächlich durch Vermittlung des Luftsauerstoffes unterhalten werden, ruhig brennende Flämmchen ausgehen, die womöglich gar keine der primär gebildeten Anodengase enthalten. Um sich also über die anodische Kohlenstofftetrafluorid-Bildung zu orientieren, ist es daher unerlässlich, die austretenden Anodengase an möglichst vielen Stellen zu prüfen.

An einzelnen Flämmchen liess sich gelegentlich ein säuerlicher Geruch wahrnehmen, der von Fluorwasserstoff oder auch von Schwefeldioxyd herrühren konnte. Um dies zu entscheiden, prüften wir an zahlreichen Stellen solche Flammen in folgender Weise:

Durch ein ca. 2 m langes Kupferrohr mit angeschlossener leerer Waschflasche, deren Einleitungsrohr aus Blei bestand, wurden die Flammengase mit Hilfe einer Kapselpumpe angesaugt. Ein Strömungsmanometer zeigte die Stärke des Gasstromes, der zwischen 5—7 Liter pro Stunde gehalten wurde. Aus dem bleiernen Ansaugrohr strömten die Gase auf ein im Abstand von wenigen Millimetern befindliches Uhrglas, welches einen dünnen Wachsüberzug mit einradiertem Kreuz trug. Um das unerwünschte Ansaugen von Luft an der Stelle der Gasentnahme möglichst zu erschweren, wurde die seitliche Luftzufuhr so viel als möglich durch aufgehäuften, feingepulverten Kryolith abgedichtet.

Trotz stundenlanger Versuche und Gasentnahme an den verschiedensten Stellen des Ofens konnten wir in keinem Fall eine Ätzung

der eingeschalteten Uhrgläser wahrnehmen. Dagegen konnten in dem abgesaugten Gas kleine Mengen von Schwefeldioxyd an der Entfärbung von hochverdünnter Permanganat- und Jodlösung nachgewiesen werden. Es entsteht aus dem Schwefel, der stets in kleinen Mengen in den Anodenkohlen vorhanden ist, als solcher oder in Form von Sulfaten.

Die Menge blieb erheblich unter 1% vom Kohlendioxydgehalt des abgesaugten Gases. Der oben erwähnte säuerliche Geruch der Anodengase rührte somit von Schwefeldioxyd und nicht von Fluorwasserstoff her.

Zur weitem Prüfung der Anodenflammen auf ihre Ätzwirkung wurden befeuchtete Glasröhren in dieselben gehalten, die von innen mittels rasch durchgesaugter Luft gekühlt wurden. Auf den Röhren bildete sich hierbei ein dünner weisser Beschlag von Kryolith. Die beträchtliche Flüchtigkeit des Minerals in der Glühhitze fanden wir durch folgenden Laboratoriumsversuch bestätigt: Beim Erhitzen einer Probe reinsten Kryoliths im Platintiegel vor mässigem Gebläse war nach 10 Minuten ein Gewichtsverlust von 0,1 gr zu konstatieren. Die Untersuchung von grösseren Proben des Sublimats hatte ergeben, dass dieses die Zusammensetzung des Kryoliths besitzt.

Der Beschlag auf den Glasröhren löste sich leicht in Wasser (Löslichkeit des Kryoliths nach *A. Köhl* 0,41 gr in 1 Liter Wasser von 18° C). In keinem Fall zeigte die darunter befindliche Glasoberfläche die Spur einer Ätzung. Eine Ätzwirkung der Flammen konnte auch nicht erhalten werden, als die Badspannung nahezu 2 Volt über ihren normalen Wert gestiegen war, und die Betriebsführung neue Zugabe von Tonerde verlangte.

Bei der Elektrolyse von Kryolith, den wir in einem elektrisch geheizten Magnesiatiegel rasch eingeschmolzen hatten, konnten wir in den Anodengasen bereits keine Glasätzung mehr erhalten, zu einem Zeitpunkt, wo der Angriff des Tiegels durch die Schmelze noch geringfügig war. Die Anodenstromdichte betrug bei diesen Versuchen ca. 2 Amp/cm². Es genügen offenbar schon relativ kleine Mengen von gelösten Oxyden im Elektrolyten, um die anodische Bildung von Kohlenstofftetrafluorid bei der Elektrolyse von Kryolith zu verhindern. Wir glauben durch unsere Versuche gezeigt zu haben, dass beim normalen Gang der Aluminiumdarstellung anodisch lediglich Oxyde des Kohlenstoffs gebildet werden, denen Kohlenstofffluorid, wenn überhaupt, sodann nur in Spuren unter 1 Promille beigefügt sein kann.

Zürich, chemisch-analyt. Laboratorium der E. T. H.

Oxydationen mit Fluor V.

Die Einwirkung von Fluor auf Alkaliacetate und die Kolbe'sche Kohlenwasserstoffsynthese

von Fr. Fichter und Karl Humpert ¹⁾.

(13. V. 26.)

1. Wirkung von Fluorionen auf die Elektrolyse von Acetaten.

Bevor wir an das Studium der Reaktion von gasförmigem Fluor mit Acetatlösungen herangingen, untersuchten wir den Einfluss eines Fluoridzusatzes auf die Kolbe'sche Reaktion. Die günstige Wirkung von Fluorionen auf anodische Oxydationsprozesse ist schon von verschiedenen Seiten festgestellt und untersucht worden²⁾; es wurde dabei auch gelegentlich die elektrochemische Oxydation organischer Stoffe gestreift. Ohne auf die Erklärung der Wirkung der Fluorionen eingreten zu wollen, prüften wir experimentell nebeneinander die Elektrolyse von Kaliumacetatlösung ohne und mit Zusatz von Kaliumfluorid, unter sonst gleichbleibenden Verhältnissen.

Ein innen paraffinierter Glaszylinder von 25 mm lichtem Durchmesser und 120 mm Höhe enthielt 70 cm³ einer 50-proz., mit 1—2 cm³ Eisessig angesäuerten Lösung von Kaliumacetat³⁾. Als Kathode diente ein zylindrisch gebogenes, der Wand anliegendes Kupferdrahtnetz, als Anode eine in der Achse des Zylinders hängende Platindrahtspirale von 1 cm² Oberfläche; an Stelle eines Diaphragmas umhüllte ein weites glockenartiges, unten offenes paraffiniertes Glasrohr die Anode. Während der Elektrolyse wurde der Apparat von aussen mit Wasser gekühlt. Zum Ausgleich des Druckes im Anoden- und Kathodenraum geht das Kathodengas durch eine Waschflasche, in welcher der Wasserstand auf der gleichen Höhe erhalten wurde wie in den Auffangeinrichtungen für das Anodengas. Zur Vermeidung von Gasverlusten und zur Sättigung der Lösung wurde vor jeder Messung 10 Minuten lang vorelektrolysiert. Das Kohlendioxyd wurde in 2 Kaliapparaten aufgefangen und gewogen, das Äthan in Parallelversuchen in einem aliquoten Teil der aufgefangenen Gasmenge durch Explosionsanalyse bestimmt. Die Strommenge wurde im Kupfercoulombmeter gemessen.

¹⁾ Frühere Abhandlungen über Oxydationen mit Fluor vgl. Helv. **6**, 640 (1923); **9**, 467, 521, 602 (1926).

²⁾ F. W. Skirrow, Z. anorg. Ch. **33**, 25 (1903); Erich Müller, Z. El. Ch. **10**, 753, 776 (1903); M. G. Levi, Ageno, C. **1907**, I, 212; 526; Fr. Fichter und A. Rius y Mirò, Helv. **2**, 3 (1919); A. Rius y Mirò, An. Soc. Españ. fis. quim. **20**, 644 (1922); N. Igarischev und D. Stepanow, Z. El. Ch. **30**, 138 (1924).

³⁾ Der Säurezusatz reicht aus, um bei 30—40 Minuten Elektrolysendauer noch keine alkalische Reaktion auftreten zu lassen.

Die Tabelle I enthält das im Coulombmeter abgeschiedene Kupfer, die Volumina Äthan (nicht reduziert, da es sich ja nur um Vergleiche handelte), das Gewicht des Kohlendioxyds, das daraus berechnete Volumen des Kohlendioxyds, und die Stromausbeute; die Tabelle II gibt eine jeweils auf dieselbe Strommenge bezogene Zusammenstellung mit Berechnung des auf die Oxydation der Essigsäure entfallenden Stromanteils.

Tabelle I.

	ohne Fluorion		mit Fluorion ¹⁾	
Äthan				
Coulombmeter (gr Cu) . .	0,1112	0,1132	0,2396	0,2458
cm ³ C ₂ H ₆	37,7	38,3	54,9	56,6
cm ³ C ₂ H ₆ ber. aus Cu	39,2	39,9	84,5	86,6
Stromausbeute ²⁾	96,2%	96,0%	65,0%	65,3%
Kohlendioxyd				
Coulombmeter (gr Cu) . .	0,1547	0,1632	0,1992	0,3273
gr CO ₂	0,2047	0,2148	0,2055	0,3398
cm ³ CO ₂	103,6	108,7	104,0	171,9
gr CO ₂ ber. aus Cu	0,2142	0,2260	0,2758	0,4532
Stromausbeute ²⁾	95,6%	95,0%	74,5%	74,9%

Tabelle II.

	ohne Fluorion		mit Fluorion	
cm ³ Äthan	37,7	38,3	54,9	56,6
cm ³ CO ₂ daraus berechnet	75,4	76,6	109,8	113,2
cm ³ CO ₂ gef.	74,4	75,6	125,1	129,1
Differenz	— 1,0 ³⁾	— 1,0 ³⁾	+ 15,3	+ 15,9
Oxydation d. CH ₃ ·COOH	0%	0%	36,2%	36,7%
Summe der Stromausbeuten für Äthanbildung u. für Oxydation der CH ₃ ·COOH			101,2% ³⁾	101,0% ³⁾

Schlussfolgerung: Ein Zusatz von Fluorid bei der Elektrolyse von Kaliumacetat an Platinanoden beeinflusst die Reaktion nicht im Sinne einer Verbesserung der elektrochemischen Kohlenwasserstoffsynthese, sondern begünstigt den oxydativen Abbau der Essigsäuremolekel. Die durch die Fluorionen erzielte Erhöhung der Oxydationskraft der Anode ist der Elektrosynthese des Äthans abträglich.

¹⁾ 5 gr KHF₂ auf 70 cm³ 50-proz. CH₃·COOK-lösung.

²⁾ Auf die Gleichung der Kolbe'schen Äthansynthese berechnet.

³⁾ Fehler infolge Nichtreduktion des Äthanvolums auf Normalbedingungen.

2. Wirkung von gasförmigem Fluor auf Kaliumacetatlösung.

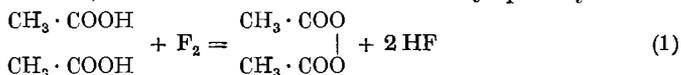
Schon *Henri Moissan*¹⁾ hat bei seinen klassischen Arbeiten mit Fluor die Einwirkung dieses Halogens auf Essigsäure untersucht und dabei an der Eintrittsstelle des Gases helle Feuererscheinungen beobachtet, die sehr häufig von Explosionen begleitet waren. Mit Acetaten erhielten wir ähnliche Wirkungen.

Gepulvertes, trockenes, krystallwasserhaltiges Natriumacetat wurde im Goldschiffchen in einer flachen Kupferschachtel²⁾ dem Fluorstrom ausgesetzt. Nach wenigen Minuten erfolgt regelmässig eine heftige Explosion, durch welche die Kupferschachtel oft verbeult und verbogen wird. Bei Verwendung von wasserfreiem gepulvertem Natriumacetat verlief die Reaktion ruhiger, dafür war nach halbstündiger Einwirkung der Essigsäurerest völlig zerstört.

In gesättigten wässerigen Lösungen von Natriumacetat veranlasst der Fluorgasstrom ebenfalls Explosionen, deren Intensität sich bei fortgesetztem Einleiten steigert, wobei wieder Lichterscheinung zu beobachten ist. Kühlt man während des Einleitens stark, so dauert es 10—15 Minuten, bis eine Explosion auftritt, aber diese ist dann umso heftiger und schleudert gewöhnlich die Lösung aus dem Gefäss.

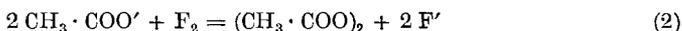
Wir mussten deshalb darauf verzichten, dieses erste, labile Produkt der Einwirkung von Fluor auf Alkaliacetat zu isolieren. Doch ergab die Untersuchung der fluorierten Lösungen wichtige Anhaltspunkte. Die Lösung entwickelt fortgesetzt Gasblasen und riecht stechend wie Essig-persäure; sie macht aus Kaliumjodid Jod frei, die Abscheidung verstärkt sich beim Stehen oder beim gelinden Erwärmen. An Stelle des stechenden Geruchs tritt bald der aromatische eines Esters. Mit schwefelsaurer Titansäurelösung konnte zwar Hydroperoxyd nicht sofort nachgewiesen werden, wohl aber nach dem Stehen über Nacht, weil durch die starke Schwefelsäure des Reagenses die allmähliche Hydrolyse der Essig-persäure veranlasst wird.

Alle Beobachtungen werden verständlich durch die Annahme, das Fluor greife die Acetate³⁾ an der Carboxylgruppe an, genau wie der anodische Sauerstoff, und bilde aus ihnen Di-acetyl-peroxyd nach



Das Di-acetyl-peroxyd seinerseits zerfällt explosiv unter Bildung von Äthan und Kohlendioxyd, wenn durch die Reaktionswärme die Temperatur der Lösung genügend hoch gesteigert ist.

Genau wie im Falle der Persulfatbildung⁴⁾ lässt sich natürlich die Gleichung (1) auch in Ionenschreibweise formulieren:



¹⁾ *H. Moissan, Le fluor, Paris 1900, p. 244—245.*

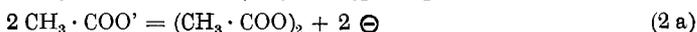
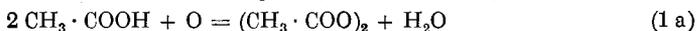
²⁾ Vgl. Oxydationen mit Fluor III, *Helv.* **9**, 522 (1926).

³⁾ Oder die Essigsäure, da die Lösung beim Einleiten von Fluor sofort sauer wird.

⁴⁾ Vgl. Oxydationen mit Fluor III, *Helv.* **9**, 521 (1926).

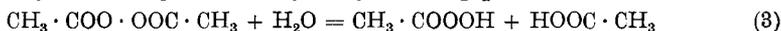
Es handelt sich hier wie dort nicht um eine grundsätzliche, sondern nur um eine formale Verschiedenheit zwischen den Gleichungen (1) und (2).

Die Erkenntnis, dass gasförmiges Fluor auf Alkaliacetate genau wirkt wie die elektrochemische Oxydation an Platinanoden, indem hier wie dort als beständige Endprodukte Äthan und Kohlendioxyd entstehen (siehe unten Gleichung (7) und experimentelle Belege), erlaubt uns nun auch, eine Unklarheit aus der Welt zu schaffen, die unseren früheren Erörterungen über das Wesen der *Kolbe'schen* Kohlenwasserstoffsynthese¹⁾ anhaftete. Ausgehend von der Überzeugung, dass elektrochemische und rein chemische Reaktionen im Grund genommen identisch sind, suchten wir nach einer Möglichkeit der Bildung von Peroxyden fetter Säuren an der Anode, entsprechend der damals allein bekannten chemischen Darstellung solcher Peroxyde aus den Anhydriden durch die Einwirkung von Bariumperoxyd, und glaubten darum, dass intermediär an der Anode sich Anhydride bilden müssten. Diese Vermutung ist von allen Seiten²⁾ mit Recht zurückgewiesen worden; sie ist heute nicht mehr nötig³⁾. Die fetten Säuren und ihre Salze werden durch die wirksamsten Oxydationsmittel wie Platinanode und Fluorgas direkt zu Di-acyl-peroxyden oxydiert, genau so wie Bisulfate zu Persulfaten, oder saure Phosphate zu Perphosphaten⁴⁾; die Formulierung des Vorgangs an der Anode kann, in Anlehnung an die obigen Gleichungen (1) und (2), wiedergegeben werden durch die Gleichungen (1 a) oder (2 a).

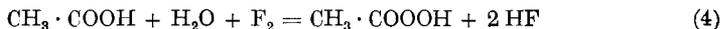


Alle diese Reaktionen sind untereinander völlig vergleichbar, sie sind alle nur durchführbar mit Oxydationsmitteln von höchstem Potential⁵⁾.

Das nach obiger Versuchsanordnung mit Fluor erzeugte Diacetyl-peroxyd vermag durch Hydrolyse Essig-persäure zu liefern



oder die Essig-persäure kann auch durch direkte Oxydation der Essig-säure entstanden sein:



¹⁾ Bull. Soc. vaud. Sc. nat. **51**, 532–533 (1917); Helv. **1**, 159–160 (1918); Tr. Am. Electrochem. Soc. **45**, 136–137 (1924).

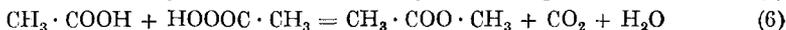
²⁾ H. *Gelissen*, *Ontwikkeling der Chemie van de organische Peroxyden* (1925); R. E. *Gibson*, Soc. **127**, 475 (1925); H. *Wieland*, A. **446**, 59 (1925).

³⁾ Nur insofern spielt die Anhydridbildung eine Rolle, als nur solche Säuren beständige Peroxyde bilden, welche auch beständige Anhydride zu geben vermögen.

⁴⁾ Die Bildung von Perphosphaten mit Hilfe von Fluor untersucht zur Zeit Herr W. *Bladergroen*.

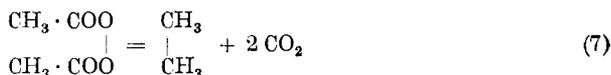
⁵⁾ In ihrer sonst abweisenden Kritik unserer Hypothese der *Kolbe'schen* Reaktion sagen H. *Wieland* und F. G. *Fischer*, A. **446**, 66 (1926): „Wir halten es durchaus für möglich, dass unter ähnlichen Bedingungen (d. h. bei der Elektrolyse mit hoher anodischer Stromdichte) auch Peroxyde organischer Säuren zu erhalten sind.“

Die Zersetzung der Essig-persäure liefert Methylalkohol, oder an seiner Stelle in Gegenwart von Essigsäure den Essigsäure-methylester¹⁾:



Es galt nun noch, die Zulässigkeit dieser Annahmen experimentell durch den Nachweis der verschiedenen Reaktionsprodukte zu prüfen.

Di-acetyl-peroxyd. Wie schon oben bemerkt, ist es aussichtslos, das Di-acetyl-peroxyd selbst isolieren zu wollen²⁾. Dagegen gelingt es verhältnismässig leicht, seine nach Gleichung-(7) entstehenden Zersetzungsprodukte



zu fassen.

Wir leiteten Fluorgas in eine gesättigte Kaliumacetatlösung, die sich in einer kupfernen Waschflasche befand, und kühlten diese von aussen mit einer Eis-Kochsalz-Mischung. Das Einleitungsrohr muss tief unter den Flüssigkeitsspiegel geführt sein, weil sonst die Gefahr besteht, dass die entweichende Gasmischung, die neben Kohlendioxyd, Äthan und Sauerstoff (aus der unabhängig von der Hauptreaktion verlaufenden Einwirkung von Fluor auf das Lösungswasser) enthält, durch die an der Mündung des Fluorrohres auftretenden, unter Feuererscheinung verlaufenden Explosionen gezündet wird. Die sich entwickelnden Gase enthalten stets noch einen Rest von Fluor, der infolge der ungenügenden Berührung zwischen den grossen Gasblasen und der Lösung nicht reagiert hat. Lässt man ihn beim Äthan, so nimmt dessen Explosionsfähigkeit rasch ab, da sich bald Kohlenstofftetrafluorid bildet. Nach vielen Fehlversuchen erkannten wir, dass mässig konz. Salzsäure am raschesten das freie Fluor bindet, indem gleichzeitig Chlor frei wird. Das Gasgemisch aus der Kupferflasche wurde deshalb über Salzsäure aufgefangen, mit dieser Säure 10 Minuten lang tüchtig geschüttelt, dann die Salzsäure folgeweise durch Wasser, durch Kalilauge (Absorption von Kohlendioxyd und von Chlor) und wieder durch reines Wasser ersetzt, und das so erhaltene gereinigte Gas der Explosionsanalyse unterworfen, wofür stets von Hause aus genügend Sauerstoff im Gemisch vorhanden ist. Wir geben die Resultate von 7 unabhängig voneinander durchgeführten Gasanalysen.

¹⁾ Vgl. *F. Fichter* und *H. Reeb*, *Helv.* **6**, 455 (1923).

²⁾ Auch ganz abgesehen von der Explosionsgefahr ist schon deshalb wenig Aussicht vorhanden, Di-acetyl-peroxyd durch fortgesetzte Behandlung mit Fluor in irgend erheblicher Menge anzusammeln, weil eine längere Einwirkung den völligen Abbau der organischen Molekel veranlasst; vgl. auch oben.

Versuchs-Nr.	10	11	12	13	14	15	16
abgemessen cm ³ . . .	59,4	57,8	54,3	39,6	57,6	60,9	32,0
nach Explosion . . .	51,4	42,8	34,0	30,1	40,7	44,6	24,7
Kontraktion cm ³ . .	8,0	15,0	20,3	9,5	16,9	16,3	7,3
nach CO ₂ -Absorption .	44,8	30,4	18,2	22,6	27,5	31,0	18,9
CO ₂ cm ³	6,6	12,4	15,8	7,5	13,2	13,6	5,8
Verhältnis $\frac{\text{Kontraktion}}{\text{CO}_2}$	1,21	1,21	1,28	1,26	1,27	1,20	1,25

C₂H₆ (Äthan) Ber. $\frac{\text{Kontraktion}}{\text{CO}_2}$ 1,25

CH₄ (Methan) „ „ 2,0

Durch diese Analysen ist das Vorliegen von Äthan somit sicher nachgewiesen.

Dass das aus der Kaliumacetatlösung entweichende Gasgemisch reichlich Kohlendioxyd enthält, erkennt man aus der raschen Absorption, die mit Kaliumhydroxyd eintritt, oder noch auffälliger aus der Bildung von Niederschlägen mit Bariumhydroxydlösung. Auf eine quantitative Bestimmung des Kohlendioxydes mussten wir wegen der durch den Rückhalt von freiem Fluorgas geschaffenen Schwierigkeiten einstweilen verzichten.

Essigsäure-methylester und Methylalkohol. Die zum Nachweis des Äthans lange bei tiefer Temperatur mit Fluor behandelten Lösungen lassen den Estergeruch besonders deutlich wahrnehmen. Durch Destillation wurde der Ester in der Vorlage in etwas konzentrierter Form erhalten; er wurde mit Kaliumhydroxyd verseift, die erhaltene kleine Menge von Methylalkohol abdestilliert und nach *C. Simmonds*¹⁾ durch Oxydation zu Formaldehyd und durch die Farb-reaktion mit fuchsinschwefliger Säure nachgewiesen.

Schlussfolgerung. Die rein chemische Nachahmung der *Kolbe*-schen elektrochemischen Kohlenwasserstoffsynthese mit Hilfe von gasförmigem Fluor beweist aufs schlagendste, dass jene Synthese auf eine Oxydation zurückzuführen ist. Das Di-acetyl-peroxyd lässt sich bei der Reaktion von Acetaten mit Fluor soweit ansammeln, dass es sich durch die Explosionsanalyse des aus ihm entstehenden Äthans sicher zu erkennen gibt.

Für die Ausführung dieser Versuche hat uns die *Kommission zum Aluminiumfonds Neuhausen* Mittel zur Verfügung gestellt, wofür wir den wärmsten Dank auch hier aussprechen möchten.

Basel, Anstalt für anorganische Chemie, April 1926.

¹⁾ C. 1912, I, 754.

Liste bibliographique
des travaux de chimie faits en Suisse
1925

Décembre.

360. *Anderau (Walter)*. Die Anthrachinonsulfosäuren. Prom.-Arbeit T. H. Zürich (Prof. Fierz).
361. *Arbenz (E.)*. Zur refraktometrischen Bestimmung des Vanillins in Vanillinzucker. Bern. Lab. des Gesundheitsamtes. — Mitt. **16**, 265.
362. *Arnd (O.)*. Über den Einfluss von Acetonitril auf die elektroendosmotische Flüssigkeitsbewegung. Basel. Physiol.-chem. Anstalt der Univ. — Bioch. Z. **166**, 414.
363. *Bamberger (Eug.)*, *Padova (Rob.)* und *Ormerod (Ernest)*. Über Nitro- und Aminoformazil. Zürich. Anal.-chem. Lab. des Polyt. — A. **446**, 260.
364. *Betschart (Melchior)*. Über eine neue Synthese von Dinaphtanthracendichinon. Diss. Freiburg (Prof. de Diesbach).
365. *Bistrzycki (A.)* und *Risi (Joseph)*. Über die Einwirkung verschiedener Diamine auf Naphtalsäure-anhydrid. Freiburg. I. Chem. Lab. der Univ. — Helv. **8**, 810.
366. *Blanqey (L.)*. Über die Diazotierung des Pikramids. Zürich. Techn.-chem. Lab. der Techn. Hochschule. — Helv. **8**, 780.
367. *Bretagne (Robert)*. Synthèses de bases phénylées et biphenylées. Thèse. Lausanne (Prof. Piccàrd).
368. *Briner (E.)*, *Biedermann (H.)* et *Rothen (A.)*. Recherches sur la compression et la décomposition de l'oxyde d'azote. Genève. Lab. de ch. théor. et techn. de l'Univ. — Helv. **8**, 923.
369. *Calvo-Criado (V.)*. Untersuchungen über den Hämoglobinabbau durch Gewebs-extrakte. Bern. Physiol. Inst. der Univ. — Bioch. Z. **164**, 61.
370. *Calvo-Criado (V.)*. Nachweis der Entstehung von Kohlenhydraten aus Fett und Abhängigkeit derselben von der Leber. Bern. Physiol. Inst. der Univ. — Bioch. Z. **164**, 76.
371. *Castan (Pierre)* et *Pictet (Amé)*. Sur l'hexahexosane et la trihexosane. Lausanne, Lab. de ch. et de bactériol. de la Station fédérale d'essais viticoles, et Genève, Lab. de ch. org. de l'Univ. — Helv. **8**, 946.
372. *Clar (Georges)*. Über Curcuina-Öl. Diss. Basel (Prof. Rupe).
373. *Collaud (A.)*. Über den Einfluss der Erythrocytenladungen auf deren Sedimentierungsgeschwindigkeit. Bern. Med. Univ.-Klinik. — Bioch. Z. **166**, 431.
374. *Crasemann (Edgar)*. Untersuchungen über Futterkonservierung. Prom.-Arbeit T. H. Zürich (Prof. Wiegner).
375. *Ephraim (Fritz)* und *Segger (Ernst)*. Besteht ein Zusammenhang zwischen Löslichkeit und Festigkeit der Krystallwasser-Bindung? Nachgeprüft an Salzen aromatischer Sulfonsäuren. Bern. Anorg. Lab. der Univ. — Helv. **8**, 724.
376. *Erlenmeyer (Hans)*. Treten bei der Kolbe'schen elektrochemischen Kohlenwasserstoffsynthese freie Alkylradikale auf? Basel. Anstalt für anorg. Ch. — Helv. **8**, 792.
377. *Fierz-David (Hans Eduard)* und *Hannig (Max)*. Über die Destillation von Cellulose, Holz und ähnlichen Stoffen unter Wasserstoffdruck mit Katalysatoren. Zürich. Chem.-techn. Lab. der Techn. Hochschule. — Helv. **8**, 900.

378. *Fischer (Hans)*. Die Anwendung der Spektroskopie in der gerichtlichen Medizin als Feststellungs-Methodik, speziell zum toxikologischen Nachweis von Alkaloiden. Diss. Univ. Zürich (Prof. Zangger).
379. *Gigon (Alfred)* und *Odermatt (Hermann)*. Die Beeinflussung der Hefegärung des Zuckers durch Harnbestandteile und alkoholfreie Organextrakte. Basel. — Z. exp. Medizin **47**, 294.
380. *Gränacher (Ch.)*. Über die alkoholytische Eiweißspaltung. Zürich. Chem. Lab. der Univ. — Helv. **8**, 784.
381. *Gränacher (Ch.)*. Über Anhydride von Aminosäurederivaten. Zürich. Chem. Lab. der Univ. — Helv. **8**, 865.
382. *Gränacher (Ch.)*, *Ofner (A.)* und *Klopfenstein (A.)*. Über die Verwendung des Rhodanins zu organischen Synthesen. Chinrhodin. Zürich. Chem. Lab. der Univ. — Helv. **8**, 883.
383. *Gränacher (Ch.)*, *Schelling (V.)* und *Schlatter (E.)*. Über Anhydride von Aminosäurederivaten. Zürich. Chem. Lab. der Univ. — Helv. **8**, 873.
384. *Guye (Ch. E.)*. Physico-chemical Evolution. (London) Geneva.
385. *Hafner (E. A.)*. Über die spezifische Rotationsdispersion der Serumeiweißfraktionen. Basel. Physiol.-chem. Anstalt der Univ. — Bioch. Z. **166**, 424.
386. *Humpert (Carl)*. Oxydationen mit gasförmigem Fluor. Diss. Basel (Prof. Fichter).
387. *Iselin (Ernst)*. Über die Bestimmung von Formaldehyd in Formaldehydpastillen. Basel. Pharmakol. Inst. der Univ. — Schw. Ap.-Z. **63**, 725, 737.
388. *Isler (Hans)*. Über Phosphin-methylene. Über eine neue Gruppe von farbigen Halogenverbindungen aus Phosphin-methylenen. Prom.-Arbeit T. H. Zürich (Prof. Staudinger).
389. *Jakob (Johann)*. Beiträge zur chemischen Konstitution der Glimmer. Die Muskovite der Pegmatite. Zürich. Mineralog.-petrogr. Inst. der Techn. Hochschule. — Z. Kryst. **62**, 443.
390. *Joos (Bernhard)*. Untersuchungen über Lichenin und andere Polysaccharide. Diss. Univ. Zürich (Prof. Karrer).
391. *Karrer (P.)*, *Schubert (P.)* und *Wehrli (W.)*. Über enzymatischen Abbau von Kunstseide und nativer Cellulose. Zürich. Chem. Lab. der Univ. — Helv. **8**, 797.
392. *Kartaschoff (Valentin)*. Le phénomène de la teinture de la soie à l'acétate de cellulose. Bâle. Inst. de ch. phys. de l'Univ. — Helv. **8**, 928.
393. *Klopfenstein (Aurèle)*. Beitrag zur Verwendung des Rhodanins zu organischen Synthesen. Diss. Univ. Zürich (Prof. Gränacher).
394. *Kohlschütter (V.)*, *Bobtelsky (M.)* und *Egg (Carla)*. Über Bedingungen und Grundlagen der Bildung somatoider Formen. Bern. Anorg. Lab. der Univ. — Helv. **8**, 703.
395. *Kohlschütter (V.)* und *Egg (Carla)*. Über Wirkungen von Farbstoffzusätzen auf die Krystallisation des Calciumcarbonats. Bern. Anorg. Lab. der Univ. — Helv. **8**, 697.
396. *Iaszlo (Henri G. de)*. Die Absorptionsspektren und Aktivierungsstufen von Naphthalin und einigen Methylderivaten. Zürich. Physikal.-chem. Inst. der Univ. — Z. physikal. Ch. **118**, 369.
397. *Meyenberg (Albert)*. Über die Produkte der Kondensation von 1,2-Naphtylendiamin mit den Anhydriden der Diphenylmalein-, der Homophtal- und der Diphenylsäure, sowie mit der Diphenylbernsteinsäure. Diss. Freiburg (Prof. Bistrzycki).
398. *Mohler (Hermann)*. Einwirkung pyridinischer Lösungen von Benzoin und von aromatischen Aldehyden auf Kupfermetall. Diss. Basel (Prof. Bernoulli) und Basel, Physikal.-chem. Anstalt der Univ. — Helv. **8**, 740.
399. *Müller (Fritz G.)*. Elektropyrogene Zersetzung des Äthylalkohols. Winterthur. Chem. Lab. des Technikums. — Helv. **8**, 821.

400. Müller (*Fritz G.*). Über das Diacetylen (Butadiin). Winterthur. Chem. Lab. des Technikums. — Helv. **8**, 826.
401. Müller (*Wilhelm*). Wasserbestimmung im Honig mit dem Eintauchrefraktometer. Bern. Lab. des Gesundheitsamtes. — Mitt. **16**, 261.
402. Ott (*E.*). Zur Bestimmung von Wasserstoff und Methan im Leuchtgas. Zürich. — Ch. Z. **49**, 1073.
403. Perrig (*Werner*). Über Synthesen von linearem Dinaphtanthracenchinon und seinen Derivaten aus substituierten Dibenzoylbenzolen. Diss. Freiburg (Prof. von Diesbach).
404. Pestalozzi (*Sal. Max*). Über die Baumwollaffinität von Derivaten des Dehydrothiotoluidins und Primulins. Prom.-Arbeit. Basel (Prof. Ruggli).
405. Pictet (*Amé*) et Georg (*Alfred*). Nouvelles synthèses de l'isomaltose et du gentiobiose. Genève. — C. r. **181**, 1035.
406. Pictet (*Amé*) et Salzmann (*Rachel*). Sur la dihexosane et la tétrahexosane. Genève. Lab. de ch. org. de l'Univ. — Helv. **8**, 949.
407. Rosenthaler (*L.*). Kleine mikrochemische Beiträge. β -Antrachinon-monosulfosäure als Alkaloidreagens. Bern. — Mikrochemie **3**, 80.
408. Rudolph (*Edwin A.*). Zur Kenntnis der Azulene und der Gallensäuren. Prom.-Arbeit T. H. Zürich (Prof. Ruzicka).
409. Rupe (*H.*) und Metzger (*Albert*). Die katalytische Reduktion einiger Cyanverbindungen des Naphtalins. Basel. Anstalt für org. Ch. — Helv. **8**, 838.
410. Rupe (*H.*), Metzger (*A.*) und Vogler (*H.*). Über die Reduktion einiger aliphatischer Cyanverbindungen. Reduktion von Cyan-acetyl-harnstoff. Basel. Anstalt für org. Ch. — Helv. **8**, 848.
411. Rupe (*Hans*) und Schaerer (*Margrit*). Ester des Camphylcarbinols. Basel. Anstalt für org. Ch. — Helv. **8**, 853.
412. Rupe (*H.*) und Vogler (*H.*). Über die Reduktion von aromatischen Nitro-cyanverbindungen. Basel. Anstalt für org. Ch. — Helv. **8**, 832.
413. Schaerer (*Margrit*). Einwirkung von Ferrichlorid auf Oxymethylenampher. Ester des Camphylcarbinols. Diss. Basel (Prof. Rupe).
414. Schaudt (*Gustav*). Die Wasserstoffionenkonzentration der menschlichen Fäces. Diss. Univ. Zürich, und Med. Univ.-Klinik. — Bioch. Z. **166**, 136.
415. Schmidt (*Victor*). Synthese der Pyromellithsäure und Beitrag zur Kenntnis substituierter Dinaphtanthracendichinone. Diss. Freiburg (Prof. v. Diesbach).
416. Seger (*Ernst*). Über Salze der Benzol-, Naphtalin-1- und Naphtalin-2-sulfonsäure. Diss. Bern (Prof. Ephraim).
417. Trunninger (*Ernst*). Beiträge zur Kenntnis der Wirkung des kohlensauren Kalkes als Düngemittel. Liebefeld-Bern. Schw. agr.-chem. Anstalt. — Landw. Jahrbuch der Schweiz **39**, 807.
418. Tschopp (*Ernst*). Mikromethoden zur Bestimmung von Natrium. Basel. Physiolochem. Anstalt der Univ. — Helv. **8**, 893.
419. Waldkirch (*Alfred de*). Essais de synthèse de disaccharides. Thèse. Genève (Prof. Pictet).
420. Walfisch (*Friedy*). Versuch zur Darstellung einiger pharmakologisch wirksamer Substanzen. Diss. Univ. Zürich (Prof. Karrer).
421. Wallenstein (*Albert*). Untersuchungen über die Verdaulichkeit von Lichenin. Diss. Univ. Zürich, und Physiol. Inst. der Univ. — Bioch. Z. **166**, 157.
422. Waser (*Ernst*). Decarboxylierung des Tyrosins und des Leucins. Zürich. Chem. Lab. der Univ. — Helv. **8**, 758.
423. Waser (*Ernst*), Labouchère (*A.*) und Sommer (*H.*). Synthese des 1-3,4,5-Trioxyphenylalanins. Zürich. Chem. Lab. der Univ. — Helv. **8**, 773.
424. Zetzsche (*Fritz*) und Nachmann (*Marcel*). Untersuchungen über organische Phosphorverbindungen. Zur Bildung primärer Phosphorsäure-ester. Bern. Inst. für org. Ch. — Helv. **8**, 943.

1926.

Janvier.

1. *Arnd (O.) und Hafner (E. A.)*. Über die Refraktion der Serumeiweisskörper und die Individualität von Albumin und Globulin. Basel. Physiol.-chem. Anstalt der Univ. — Bioch. Z. **167**, 440.
2. *Blumer (L.)*. Über Emanations-Gewinnung aus dem Sediment von radioaktiven Heilquellen. Zürich. Univ.-Inst. für physikal. Therapie. — Schw. med. Wochenschrift **56**, 37.
3. *Boissonnas (Charles)*. Contribution à l'étude de la fixation de l'azote sous forme d'oxyde au moyen de l'effluve. Thèse. Genève (Prof. Briner).
4. *Eder (R.) und Schneiter (W.)*. Wertbestimmung des Podophyllins. Zürich. Pharmazeut. Inst. der Techn. Hochschule. — Pharm. Acta Helv. **1**, 15.
5. *Gessner (Hermann)*. Der Wiegner'sche Schlämmapparat und seine praktische Anwendung. Zürich. Agr.-chem. Lab. der Techn. Hochschule. — Koll. Z. **38**, 115.
6. *Good (Alfred)*. Zur Kenntnis der elektrolytischen Abscheidungsformen. Diss. Bern (Prof. Kohlschütter).
7. *Karrer (P.) und Lieser (Th.)*. Beitrag zur Kenntnis der Hydro- und Oxycellulosen. Zürich. — Cellulosechemie **7**, 1.
8. *Kovaleff (Pierre)*. L'analyse et la décomposition de la cyanamide calcique. Thèse. Genève (Prof. Wenger).
9. *Meiner (Charles)*. Recherches sur la décomposition thermique du protoxyde et de l'oxyde d'azote. Thèse. Genève (Prof. Briner).
10. *Müller (Hans)*. Die Theorie der Koagulation polydispenser Systeme. Zürich. — Koll. Z. **38**, 1.
11. *Oesterle (O. A.) und Wander (G.)*. Über das Diosmin. Bern. Lab. der Dr. A. Wander A.-G. — Pharm. Acta Helv. **1**, 1.
12. *Ott (E.)*. Fortschritte in der exakten und technischen Gasanalyse. Zürich. — Monats-Bull. Schw. Gas- und Wasserfachm. **6**, 1.
13. *Riondel (René)*. Contribution à l'étude de l'oxydation catalytique de l'acétylène. Thèse. Genève (Prof. Briner).
14. *Schüpbach (Ernest)*. Contribution à l'étude expérimentale de l'action de l'effluve électrique sur le système méthane-azote. Thèse. Genève (Prof. Briner).
15. *Staudinger (H.)*. Warnung vor dem üblichen Verfahren zur Herstellung von Kühlbädern aus brennbaren Verbindungen mit flüssiger Luft. Zürich. — Z. angew. Ch. **39**, 98.
16. *Tschirch (A.) und Schäfer (Hugo H.)*. Über das Stocklack-Wachs. Bern. — Pharm. Acta Helv. **1**, 9.
17. *Tschudi (Kurt)*. Recherches sur le cracking du pétrole et la chloruration de ses produits gazeux. Thèse. Genève (Prof. Briner).
18. *Wehrli (Siegfried)*. Über die Polymerisation des Styrols. Prom.-Arbeit T. H. Zürich (Prof. Staudinger).
19. *Wiegner (Georg) und Tuorila (Pauli)*. Über die rasche Koagulation polydispenser Systeme. Zürich. Agr.-chem. Lab. der Techn. Hochschule. — Koll. Z. **38**, 3.

Février.

20. *Briner (E.), Biedermann (H.) et Rothen (A.)*. Recherches sur la compression et la décomposition de l'oxyde d'azote. Genève. Lab. de ch. théor. et techn. de l'Univ. — J. chim. phys. **23**, 157.
21. *Dhéré (Charles)*. La dialyse électrique (ou électrodialyse) en biologie. Fribourg. Inst. de physiol. de l'Univ. — Bull. de la Soc. de ch. biol. **8**, 144.

22. *Eder (R.) und Manoukian (O.)*. Über einige Nitroderivate des 1-Oxy-3-methyl-anthrachinons und Umwandlungsprodukte derselben. Zürich. Pharmazeut. Inst. der Techn. Hochschule. — Helv. **9**, 51.
23. *Ephraim (Fritz) und Beck (Gottfried)*. Über Schwermetallvanadate und deren Ammoniakate. Bern. Anorg. Lab. der Univ. — Helv. **9**, 38.
24. *Fichter (Fr.) und Erlennmeyer (Hans)*. Über die thermische Zersetzung unsymmetrischer Diacyl-peroxyde. Basel. Anstalt für anorg. Ch. — Helv. **9**, 144.
25. *Gysin (E.)*. Recherches sur la décahydronaphtaline et ses dérivés de substitution. Genève. Lab. de ch. techn. et théor. de l'Univ. — Helv. **9**, 59.
26. *Karrer (P.)*. Die Konfiguration des *d*-Quercits. Zürich. Chem. Inst. der Univ. — Helv. **9**, 116.
27. *Karrer (P.) und Benz (P.)*. Die Spaltung der Glycerin- α -phosphorsäure in optisch aktive Formen. Zürich. Chem. Lab. der Univ. — Helv. **9**, 23.
28. *Karrer (P.) und Lier (H.)*. Zur Kenntnis des Gypsophila-Sapogenins. Zürich. Chem. Lab. der Univ. — Helv. **9**, 26.
29. *Karrer (P.) und Salomon (Harry)*. Über die Glycerin-phosphorsäuren aus Lecithin. Zürich. Chem. Lab. der Univ. — Helv. **9**, 3.
30. *Kartaschoff (Valentin)*. Le phénomène de la teinture de la soie à l'acétate de cellulose. Diss. Bâle (Prof. Bernoulli) et Inst. de ch. phys. de l'Univ. — Helv. **9**, 152.
31. *Kreis (H.)*. Nouvel appareil pour le dosage de l'eau. Bâle. Lab. cantonal. — Ann. ch. anal. **8**, 35.
32. *Lorenz (Richard) und Laar (J. J. van)*. Erweiterung der neuen Grundgleichungen des Massenwirkungsgesetzes auf den Fall eines Zusatzes zu den Komponenten einer Phase. Tavel sur Clarens. — Z. anorg. Ch. **150**, 329.
33. *Ott (E.)*. Untersuchungen an Cellulose und Lichenin mit Hilfe der Röntgenspektren. Zürich. Physik. Inst. der Techn. Hochschule. — Helv. **9**, 31.
34. *Perret (Adrien)*. L'oxyde de zinc, sensibilisateur photochimique. Zürich. Lab. de ch. phys. de l'Ecole polytechn. — J. chim. phys. **23**, 97.
35. *Pictet (Amé)*. Sur le poids moléculaire de l'amidon soluble. Genève. Lab. de ch. org. de l'Univ. — Helv. **9**, 33.
36. *Pincussen (Ludwig)*. Über Veränderungen des Fermentgehalts des Blutes. Die Beeinflussung der Katalyse durch Strahlung. Davos. Inst. für Hochgebirgsphysiologie. — Bioch. Z. **168**, 474.
37. *Ruggli (Paul) und Reinert (Marc)*. Über Phenyl- β -naphthyl-acetylen. Basel. Anstalt für org. Ch. — Helv. **9**, 67.
38. *Rupe (H.) und Fehlmann (F.)*. Über neue Derivate des Camphol-carbinols. Basel. Anstalt für org. Ch. — Helv. **9**, 80.
39. *Rupe (H.) und Perret (J.)*. Über optisch aktive Ester des Camphoyl-carbinols und des Camphol-äthyl-alkohols. Basel. Anstalt für org. Ch. — Helv. **9**, 97.
40. *Ruzicka (L.) und Liebl (Fr.)*. Über die Konstitution der Teresantalsäure. Zürich. Chem. Inst. der Techn. Hochschule. — Helv. **9**, 140.
41. *Ruzicka (L.) und Rudolph (E. A.)*. Zur Kenntnis der Azulene. Zürich. Chem. Inst. der Techn. Hochschule. — Helv. **9**, 118.
42. *Schläpfer (P.) und Stadler (O.)*. Untersuchungen über den Cupren-teer. Beitrag zur Kenntnis pyrogener Acetylenkondensationen. Zürich. Prüfungsanstalt für Brennstoffe. Techn. Hochschule. — Helv. **9**, 185.
43. *Schoop (M. U.)*. Über die industrielle Verwendung von Knallgas und andere Neuerungen im Metallspritz-Verfahren. Zürich. — Z. angew. Ch. **39**, 146.
44. *Zetzsche (Fritz) und Arnd (Olga)*. Die Wirkung einiger Reinigungsmethoden auf Xylol als Lösungsmittel für katalytische Reduktionen. Bern. Inst. für org. Ch. — Helv. **9**, 173.

45. *Zetzsche (Fritz), Enderlin (Florian), Flütseh (Christian) und Menzi (Ernst)*. Die Brauchbarkeit verschiedener Lösungsmittel für die katalytische Aldehydsynthese aus Säurechloriden. Bern. Inst. für org. Ch. — Helv. **9**, 177.
46. *Zetzsche (Fritz), Flütseh (Christian), Enderlin (Florian) und Loosli (Alfred)*. Beitrag zur katalytischen Reduktion einiger Säurechloride. Bern. Inst. für org. Ch. — Helv. **9**, 182.

Mars.

47. *Bamberger (E.)*. Über die Reduktion von Nitro-arylen und die Einwirkung von alkoholischem Kali auf Aryl-hydroxylamine. Zürich. Anal.-chem. Lab. des Polytechn. — B. **59**, 418.
48. *Berthoud (A.)*. La règle d'additivité dans les réactions photochimiques mixtes. Neuchâtel. Lab. de ch. de l'Univ. — J. chim. phys. **23**, 251.
49. *Castan (Pierre)*. La chimie des matières colorantes organiques. (Paris) Genève.
50. *Chastellain (F.)*. Du dosage de l'azote ammoniacal dans les engrais. Martigny. Lab. de la Soc. des produits azotés. — Helv. **9**, 205.
51. *Chuit (Philippe)*. Préparation d'acides polyméthylène-dicarboniques de 11 à 19 atomes de carbone et de quelques-uns de leurs dérivés. Genève. Lab. de la maison Chuit, Naef et Cie., M. Naef et Cie. successeurs. — Helv. **9**, 264.
52. *Eder (R.) und Kutter (F.)*. Gleichgewicht von Milchsäure und Milchsäureanhydrid in Handelsmilchsäure. Zürich. Pharmazeut. Inst. der Techn. Hochschule. — Helv. **9**, 355.
53. *Ehrenstein (Maximilian)*. Über den enzymatischen Abbau des Xylans. Zürich. Chem. Lab. der Univ. — Helv. **9**, 332.
54. *Fichter (Fr.) und Adler (Max)*. Elektrochemische Oxydation von im Kern chlorierten aromatischen Kohlenwasserstoffen. Basel. Anstalt für anorg. Ch. — Helv. **9**, 279.
55. *Fichter (Fr.) und Kern (Walter)*. Über chemische Reduktion von Kaffein und Theobromin zu den Desoxykörpern. Basel. Anstalt für anorg. Ch. — Helv. **9**, 380.
56. *Grinten (K. van der)*. Adsorption et cataphorèse. Zürich. Lab. de ch. phys. de l'Univ. — J. chim. phys. **23**, 209.
57. *Karrer (P.) und Ehrenstein (Maximilian)*. Zur Kenntnis einiger natürlicher Aminosäuren. Zürich. Chem. Lab. der Univ. — Helv. **9**, 323.
58. *Karrer (P.), Escher (K.) und Widmer (Rose)*. Über die Konfiguration der d-Glutaminsäure, des d-Ornithins und d-Lysins. Zürich. Chem. Lab. der Univ. — Helv. **9**, 301.
59. *Karrer (P.) und Miyamichi (E.)*. Überführung einer β -Aminosäure in ein Metoxazin-derivat. Zürich. Chem. Lab. der Univ. — Helv. **9**, 336.
60. *Kehrmann (F.) und Brunner (Friedrich)*. Über Carbazone. Lausanne. Org. Lab. der Univ. — Helv. **9**, 216.
61. *Kehrmann (F.) und Brunner (Friedrich)*. Versuch zur Synthese von Carbazin-derivaten des Naphthalen. Lausanne. Org. Lab. der Univ. — Helv. **9**, 221.
62. *Kehrmann (F.), Goldstein (H.) und Brunner (F.)*. Einige Beobachtungen über Beziehungen des Fluoreszenzlichtes und der Lösungsfarben der Amino-carbazone in verschiedenen farblosen Lösungsmitteln zu anderen optischen Eigenschaften dieser Lösungsmittel. Lausanne. Org. Lab. der Univ. — Helv. **9**, 222.
63. *Kehrmann (F.), Tschudi (Peter) und Tschui (Jean)*. Über einige neue Derivate des Diphenyl-carbazins. Lausanne. Org. Lab. der Univ. — Helv. **9**, 227.
64. *Kohlschütter (V.)*. Aus der Chemie fester Körper: Einiges zur Morphologie des Kohlenstoffs. Bern. — Z. angew. Ch. **39**, 345.
65. *Kutter (Fritz)*. Die Prüfung der Milchsäure. Prom.-Arbeit T. H. Zürich (Prof. Eder).

66. *Laar (J. J. van)* und *Lorenz (Richard)*. Theorie der galvanischen Stromerzeugung kondensierter Systeme. Tavel sur Clarens. — Z. anorg. Ch. **151**, 331.
67. *Marfort (André)*. La maltosane et ses dérivés. Thèse. Genève (Prof. Pictet).
68. *Naegeli (Karl)*. Über ein neues Indikatorprinzip in der Alkalimetrie und Azidimetrie. Habilitationsschrift Univ. Zürich, und Kolloidchem. Beihefte **21**, 305.
69. *Ott (E.)*. Nachweis des krystallinen Charakters der Acetyl-cellulose. Zürich. Physikal. Inst. der Techn. Hochschule. — Helv. **9**, 378.
70. *Posternak (S.)*. Sur la répartition du phosphore dans le sérum et les globules rouges du sang. Genève. — C. r. **182**, 724.
71. *Ruggli (Paul)* und *Pestalozzi (Sal. Max)*. Über die Baumwoll-affinität von Derivaten des Dehydro-thiotoluidins und Primulins. Basel. Anstalt für org. Ch. — Helv. **9**, 364.
72. *Ruzicka (L.)*. Zur Kenntnis des Kohlenstoffringes. Über die Konstitution des Zibetons. Zürich. Chem. Inst. der Techn. Hochschule. — Helv. **9**, 230.
73. *Ruzicka (L.)* und *Brugger (W.)*. Über die Gewinnung des Cyclo-octanons aus Azelainsäure. Zürich, Chem. Inst. der Techn. Hochschule, und Genf, Lab. der Firma M. Naef & Cie. — Helv. **9**, 339.
74. *Ruzicka (L.)*, *Stoll (M.)* und *Schinz (H.)*. Synthese der carbocyclischen Ketone vom Zehner- bis zum Achtzehnering. Zürich, Chem. Inst. der Techn. Hochschule, und Genf, Lab. der Firma M. Naef & Cie. — Helv. **9**, 249.
75. *Stäger (Hans)*. Über Isolieröle. Baden. Org. Lab. der A. G. Brown, Boveri & Cie. — Z. angew. Ch. **39**, 308.
76. *Widmer (A.)*. Über den gegenwärtigen Stand der Konservierung von Obstsäften mit Natriumbenzoat. Wädenswil. Schw. Versuchsanstalt. — Schw. Ap.-Z. **64**, 123.
77. *Zetzsche (Fritz)* und *Hubacher (Max)*. Einige Umwandlungsprodukte des Dibenzoyl-d-weinsäure-anhydrids. Bern. Inst. für org. Ch. — Helv. **9**, 291.
78. *Zetzsche (Fritz)* und *Zala (Plinio)*. Eine Dehydrierungsmethode für Alkohole. Bern. Inst. für org. Ch. — Helv. **9**, 288.
79. *Zetzsche (Fritz)* und *Zurbrügg (E.)*. Untersuchungen über organische Phosphorsäureverbindungen. Einige Ester des Nitro-isobutyl-glycerins. Bern. Inst. für org. Ch. — Helv. **9**, 297. A. P.

Bei der Redaktion eingelaufene Bücher:

Livres reçus par la Rédaction:

Jahrbuch der organischen Chemie, von Prof. Dr. *Julius Schmidt*, XII. Jahrgang, Stuttgart, Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft 1926, R. Mk. 35.— br.

Fortschritte der Kolloidchemie, von Prof. Dr. *Herbert Freundlich*. Dresden und Leipzig, Theodor Steinkopff 1926. M. 5.50 geb.

Errata.

Helv. **9**, 503 (1926). Füge bei den Worten „erklären lässt“, Zeile 5 von unten im eigentlichen Text, ein: Anm. 7) *W. Hückel*, Nachr. Kgl. Ges. Wiss. Göttingen **1923**, 43; siehe auch die zugehörigen theoretischen Erörterungen von *A. Windaus* und *W. Hückel*, Nachr. Kgl. Ges. Wiss. Göttingen **1921**, 2.

Untersuchungen über organische Phosphorsäureverbindungen IV.

Eine Eisenbestimmungsmethode II

von Fritz Zetzse und Marcel Nachmann.

(7. VI. 26).

Kürzlich¹⁾ zeigten wir, dass einige Phenol-phosphorsäure-ester, im besonderen die Bis-p-chlorphenyl-phosphorsäure geeignet sind, Ferri-eisen aus 2-n. mineralaurer Lösung quantitativ auszufällen. Eine analytische Bedeutung konnte dieser Untersuchung jedoch nur zukommen, wenn es gelang, auf diese Weise Eisen neben anderen Kationen und Anionen abzuscheiden und zu bestimmen.

Um uns zu vergewissern, welche Kationen störend wirken könnten, haben wir eine Anzahl Metallsalze nicht nur der Bis-p-chlorphenyl-phosphorsäure, sondern auch der Phenyl-, Di-phenyl-, p-Brom-phenyl-, Bis-p-bromphenyl-, Bis-tri-chlorphenyl-, Guajacol-, Anilido-phenyl-, β -Naphthyl- und Benzyl-phosphorsäure durch doppelte Umsetzung meist der molaren Lösungen hergestellt und auf ihr Verhalten gegen überschüssige 0,5-n. Salzsäure geprüft. Die meisten Salze fallen anfangs flockig aus, um beim Erwärmen krystallin zu werden. Die Magnesium-, Calcium-, Strontium- und Bariumsalze sind sämtlich krystallin. Die Nickelsalze sind hellgrün, die Kobaltsalze teils rosa teils rotviolett und zum grössten Teil makrokrystallin. Die Zinksalze erhält man ebenfalls gut krystallisiert, die Manganosalze sind teils schwach rosa, teils farblos und krystallin. Von den Aluminiumsalzen konnten nur die Salze der Phenylphosphorsäure und der Bis-tri-chlorphenyl-phosphorsäure krystallisiert erhalten werden. Dieselbe Eigenschaft zeigten die grünen Chromsalze, von denen ausserdem das Salz der Diphenyl-phosphorsäure krystallisierte. Die Cuprisalze sind hellgrün und bis auf die Salze der Bis-p-chlorphenyl- und der Anilido-phenylphosphorsäure amorph. Die Mercurisalze stellen mit Ausnahme des Salzes der Bis-chlorphenyl-phosphorsäure, das in kurzen farblosen Säulen krystallisiert, gelbliche bis gelbbraune Pulver dar. Die Bleisalze scheinen sämtlich amorph zu sein, ebenso wie die Stannisalze, während die Cadmiumsalze hübsch krystallisieren. Alle angeführten Salze sind schwerer löslich als die zur doppelten Umsetzung verwendeten Alkalisalze, die amorphen Salze sind auch in der Siedehitze kaum in Wasser löslich. Auf Zusatz von Mineralsäuren werden schon bei ganz geringem Überschuss die Salze von Mg $\cdot\cdot$, Ca $\cdot\cdot$, Sr $\cdot\cdot$, Ba $\cdot\cdot$, Ni $\cdot\cdot$, Co $\cdot\cdot$, Zn $\cdot\cdot$, Mn $\cdot\cdot$, Fe $\cdot\cdot$, Cu $\cdot\cdot$, Hg $\cdot\cdot$, und Cd $\cdot\cdot$ zerlegt, während die auch meist amorphen Salze von Al $\cdot\cdot\cdot$, Cr $\cdot\cdot\cdot$, Pb $\cdot\cdot$ und Sn $\cdot\cdot\cdot$ erst durch einen grösseren Säureüberschuss, der

¹⁾ Helv. 9, 420 (1926).

bei einer Konzentration von ungefähr 1% liegt, völlig zersetzt werden. Hieraus konnten wir schliessen, dass die erste Gruppe bei der Eisenfällung voraussichtlich wenig störend wirken würde. Das Verhalten der zweiten Gruppe hat uns dazu geführt, für die Eisenbestimmung 2-n. Mineralsäure zu verwenden und den erhaltenen Niederschlag des Ferrisalzes anfänglich mit n. Mineralsäure auszuwaschen, um ein nachträgliches Ausfallen dieser Kationen zu vermeiden.

Wir haben nun eine grössere Anzahl Analysen bei Gegenwart verschiedener Kationen ausgeführt unter den Bedingungen, die in unserer ersten Mitteilung angegeben sind. Die Ergebnisse zeigt folgende Zusammenstellung:

	Fe angew. mgr	Fe gef. mgr	Diff. mgr	Bemerkungen: neben gr
1.	14,3	14,3	0	0,402 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$
2.	14,3	14,3	0	0,201 „
3.	66,3	66,3	0	0,402 „
4.	37,1	36,9	-0,2	0,830 „
5.	37,2	37,5	+0,3	0,402 „
6.	14,3	14,3	0	0,390 $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$
7.	33,7	33,7	0	0,390 „
8.	66,3	66,2	0	0,15 MnSO_4
9.	33,0	36,5	+3,5	0,15 $\text{MnSO}_4 + 1,7 \text{H}_3\text{PO}_4$
10.	33,0	33,2	+0,2	0,15 „ doppelt gefällt
11.	33,0	33,1	+0,1	0,24 AgNO_3 Ferrinitrat in 2-n. HNO_3
12.	33,0	33,2	+0,2	0,17 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 + 1,7 \text{H}_3\text{PO}_4$
13.	33,0	40,8	+7,8	0,402 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 + 0,39 \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ + 0,15 $\text{MnSO}_4 + 0,17 \text{Co}(\text{NO}_3)_2$ + 1,7 H_3PO_4
14.	33,0	34,1	+1,1	ungefällt, neben gleichen Substanzen wie 13
15.	33,0	32,9	-0,1	doppelt gefällt, neben gleichen Substanzen wie 13, ohne $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$
16.	33,0	34,4	+1,4	0,32 $\text{Cd}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 + 0,35 \text{BiCl}_3 + 0,22 \text{SbCl}_3$ + 0,16 $\text{CuSO}_4 + 0,16 \text{ZnSO}_4$ + 0,18 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$
17.	33,0	33,0	0	ungefällt, neben gleichen Substanzen wie 16 + 0,17 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$
18.	33,0	33,0	0	0,09 $\text{MgCl}_2 + 0,20 \text{BaCl}_2 + 0,11 \text{CaCl}_2$ + 0,20 $\text{SrCl}_2 + 0,23 \text{Na}_2\text{HAsO}_4$ + 1,7 H_3PO_4
19.	31,9	32,3	+0,4	0,18 $\text{MgCl}_2 + 0,34 \text{Co}(\text{NO}_3)_2 + 0,36 \text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ + 0,3 $\text{MnSO}_4 + 0,32 \text{ZnSO}_4 +$ 0,14 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 + 0,32 \text{CuSO}_4$ + 0,70 $\text{BiCl}_3 + 0,46 \text{Cd}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ + 0,44 $\text{SbCl}_3 + 0,46 \text{Na}_2\text{HA}_3\text{O}_4$ + 1,7 H_3PO_4 , doppelt gefällt.

Die aufgeführten Salze verstehen sich auf wasserfreie Substanzen berechnet. Die Fällung der Analysen 13—18 erfolgte in 300 cm³ Gesamtflüssigkeit, Nr. 19 in 500 cm³. Ausgewaschen wurde bei diesen mit 200 cm³ n. HCl, und 350 cm³ Wasser.

Nach den völlig befriedigenden Ergebnissen der Analysen 1—8, 11, 12 und 18 zeigte sich bei Nr. 9 eine Störung, hervorgerufen offenkundig durch die gleichzeitige Gegenwart von Mangan-ion und Phosphorsäure. Zu ihrer Behebung haben wir zwei Wege eingeschlagen. Wir haben erstens umgefällt, d. h. den ausgewaschenen Niederschlag des Ferrisalzes wie angegeben mit Ammoniak zersetzt und nach der Zugabe einiger cm³ Fällungsmittel durch Zugabe von Salzsäure wieder in das Ferrisalz zurückverwandelt. Diese Arbeitsweise hat uns in diesem Falle nicht zum Ziele geführt, war dagegen bei den Analysen 16 und 17 erfolgreich. Zweitens haben wir doppelt gefällt, d. h. wir haben das durch Zersetzung des Ferrisalzes mit Ammoniak erhaltene ausgewaschene Ferrihydroxyd, dessen sonst rotbraune Farbe hier dunkelbraun war, durch warme 2-n. Salzsäure in Lösung gebracht und nochmals mit unserem Fällungsmittel auf die beschriebene Weise ausgefällt. So konnten hier wie bei den Analysen 13 und 19 die Fehlerergebnisse vermieden werden. Dauernd falsche Resultate erhielten wir dagegen bei Anwesenheit von Stanni-, Blei- und Quecksilbersalzen. Bei Gegenwart der ersteren ist die Fällung des Ferrisalzes sehr unvollkommen, bei Gegenwart der letzteren wurden trotz mannigfaltiger Änderungen der Versuchsbedingungen stets zu hohe Werte erhalten.

In der nun folgenden Zusammenstellung sind eine Anzahl Analysen aufgeführt, die hauptsächlich bei Gegenwart einer Reihe organischer Substanzen durchgeführt wurden.

	Fe angew. mgr	Fe gef. mgr	Diff. mgr	Bemerkungen: neben gr
20.	33,0	33,2	+ 0,2	0,3 (NH ₄) ₂ MoO ₄ + 0,2 H ₃ BO ₃ + 0,5 Glucose
21.	33,0	33,0	0	je 1,0 Oxal-, Wein-, Essig-, Citronen- und Milchsäure
22.	33,0	32,8	- 0,2	2,0 Harnstoff + 1,0 (NH ₄) ₂ HPO ₄
23.	33,0	32,8	- 0,2	1,0 Gallussäure + 0,5 Pyrogallol
24.	33,0	32,9	- 0,1	1,0 chin. Tannin
25.	53,7	54,0	+ 0,3	Fe-Best. in 10 cm ³ Normaltinte

Analyse 20 wurde in schwefelsaurer Lösung ausgeführt. Bei den Analysen 23—25 machte die Gegenwart solcher reduzierender Substanzen wie Pyrogallol usw. die Zugabe eines Oxydationsmittels nötig. Wir beschreiben deshalb die Durchführung einer solchen Analyse am Beispiel der Normaltinte, bei der der Eisenwert nach *Hinrichsen*¹⁾ ermittelt war.

¹⁾ Die Untersuchung von Eisengallustinten. Stuttgart 1909. *Fr. Enke*, p. 114.

10 cm³ Normaltinte wurden in 200 cm³ n. Salzsäure, in der 5 gr Ammoniumchlorid gelöst waren, gegeben. Zu dieser Lösung liessen wir langsam unter Umrühren 30 cm³ einer 0,1-n. Lösung des bis-p-chlorphenylphosphorsäuren Natriums, die mit 5 cm³ 3-proz. Wasserstoffperoxydlösung gemischt waren, laufen. Das Ferro-ion wurde sofort zum Ferri-ion oxydiert und schied sich als Ferrisalz aus. Nach halbstündigem Verweilen auf dem siedenden Wasserbade wurden nochmals 5 cm³ des Fällungsmittels + 1 cm³ Wasserstoffperoxydlösung zugegeben. Nach einer weiteren halben Stunde wurde das Becherglas in kaltes Wasser gestellt. Die abgekühlte Flüssigkeit wurde filtriert und der Niederschlag mit 200 cm³ Wasser und darauf zur Entfernung der letzten Reste Gallussäure und Tannin mit 100 cm³ 40 Vol.-proz. Alkohol gewaschen und wie angegeben in Eisenoxyd verwandelt und gewogen.

Unseres Wissens sind bisher nur zwei Methoden bekannt geworden, die Eisen-ion in saurer Lösung fällen. Die erste ist die von *Knorre*¹⁾, der sich des α -Nitroso- β -naphtols in essigsaurer Lösung, die zweite die von *Baudisch*²⁾, der sich des Nitroso-phenyl-hydroxylamins (Cupferon) in 2-n. Salzsäure bedient. Beide Methoden haben sich in der Praxis nicht recht durchsetzen können, vielleicht weil sie u. E. nicht spezifisch genug für Eisen sind. Wir hoffen mit Vorstehendem gezeigt zu haben, dass unsere Methode einen recht grossen Anwendungsbereich hat und auch spezifisch genug für Eisenionen ist, da nach unsern bisherigen Erfahrungen nur Zinn-, Blei- und Quecksilberionen, die gegebenenfalls leicht entfernt werden können, stören. Wenn wir auch nicht verkennen, dass diese Methode in manchen Fällen etwas umständlich ist und die Bestimmung der Begleitstoffe nach der Eisenfällung, mit der wir beschäftigt sind, noch aussteht, so kann sie doch in Spezialfällen durch Umgehung langwieriger Trennungsoperationen von Vorteil sein, besonders dann, wenn nur Eisen bestimmt, abgeschieden oder entfernt werden soll.

Bern, Institut für organische Chemie.

Untersuchungen über organische Phosphorsäureverbindungen V

von Fritz Zetzse und Fritz Aeschlimann.

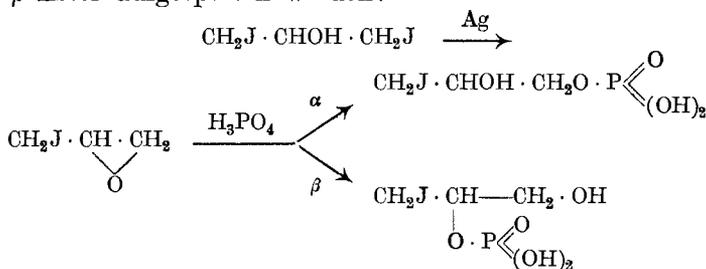
(7. VI. 26.)

Der Zweck dieser Untersuchung war, festzustellen, ob sich Phosphorsäure und Ester-phosphorsäuren an Äthylenoxyde unter Ringsprengung anlagern und so zur Darstellung von Phosphorsäure-estern benützen lassen. Wir hofften auf diesem Wege einen weiteren Weg zur Darstellung auch teilweise acylierter Glycero-phosphate erschliessen zu können.

¹⁾ B. 18, 2728 (1885).

²⁾ Ch. Z. 33, 1298 (1909); H. Biltz und O. Hödtke, Z. anorg. Ch. 66, 426 (1910); R. Fresenius, Z. anal. Ch. 50, 35 (1910).

Die in dieser Richtung zuerst am Beispiele des Epichlorhydrins und Glycids angestellten Versuche lieferten unter den weiter unten beschriebenen Bedingungen sowohl mit Phosphorsäure wie mit techn. Glycerin-phosphorsäure Mono- und Di-ester des Chlor-propandiols bzw. des Glycerins. Da die Aufspaltung des Äthylenoxydringes bei gleichzeitiger Anlagerung von Phosphorsäure aus dem Glycid zu α - und β -Glycerin-phosphorsäure führen kann, haben wir das in einer Ausbeute von 40—45% der Theorie erhaltene glycerin-phosphorsäure Barium mit Hilfe der kürzlich von *Karrer* und *Salomon*¹⁾ angegebenen Methode auf die Gegenwart der beiden Isomeren geprüft. Wir konnten aber kein schwerlösliches Bariumnitrat-doppelsalz erhalten. Bei der Anlagerung entsteht also unter den von uns gewählten Bedingungen nur die α -Glycerin-phosphorsäure. Ebenso wenig gab die auf dieselbe Weise aus dem Epichlorhydrin erhaltene 1-Chlor-propandiol-2,3-phosphorsäure in Form ihres Bariumsalzes mit Bariumnitrat ein schwerlösliches Doppelsalz. Man kann also auch hier annehmen, dass die Phosphorsäure sich in α -Stellung befindet. Es ist aber auch möglich, dass die halogenhaltigen Phosphorsäure-ester keine schwerlöslichen Doppelverbindungen eingehen, so dass, ehe nicht auf anderem Wege mit einwandfreier Konstitution erhaltene Halohydrin-phosphorsäuren gewonnen sind, Vorsicht über die Zuteilung des Phosphorsäure-restes am Platze sein dürfte. Auch bei dem kürzlich²⁾ beschriebenen Phosphorsäure-ester des 1-Jod-propandiols-2,3 steht die dort angenommene Struktur nicht unbedingt fest. Es ist nicht ausgeschlossen, dass der scheinbar glatte Austausch von Halogen gegen Phosphorsäure in Wirklichkeit verwickelter verläuft. So kann z. B. zuerst unter der Einwirkung des Silbers Halogenwasserstoff unter Bildung eines Äthylenoxydringes abgespalten und dieser durch die überschüssige Phosphorsäure zu α - und β -Ester aufgespalten werden:



Da auch die Prüfung dieses Bariumsalzes nach *Karrer* und *Salomon* kein schwerlösliches Doppelsalz gibt, gilt bezüglich seiner Konstitution das oben Gesagte, d. h. wir halten die α -Stellung der Phosphorsäure für wahrscheinlich, aber nicht für bewiesen³⁾. Wir haben von der

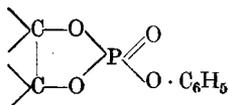
¹⁾ Helv. 9, 3 (1926).

²⁾ Helv. 8, 945 (1925).

³⁾ Für die α -Stellung dieser Salze spricht auch die blutrote Farbreaktion mit Resorcin und die violette mit Salicylsäure nach *Denigès* (C. r. 148, 172, 282 (1909)).

Chlor-propandiol-phosphorsäure ein schwer- und ein leichtlösliches Bariumsalz erhalten, die beide in feuchtem Zustande oder in Lösung, ebenso wie die entsprechend gebauten früher beschriebenen Salze, wenig beständig sind. Sie spalten Bariumhalogenid ab. In der nach einiger Zeit sauer reagierenden wässrigen Lösung der leicht löslichen Form lassen sich reichlich Chlorionen nachweisen. Die schwerlösliche Form lässt sich sogar, allerdings unter erheblichem Substanzverlust, durch Auswaschen auf dem Filter in ein vollkommen halogenfreies, ebenfalls schwerlösliches Salz überführen, dessen Analyse auf das Salz eines cyclischen Esters hinweist. Unsere Untersuchungen hierüber sind aber noch nicht abgeschlossen. *Cavalier*¹⁾ hat bereits auf das Auftreten solcher Verbindungen hingewiesen. Noch schneller als diese Bariumsalze unterliegt das Salz der 1-Chlor-propandiol-schwefelsäure, das durch Anlagerung von Schwefelsäure an Epichlorhydrin erhalten wird, einer Selbstverseifung. Trotz mannigfaltiger Änderungen der Versuchsbedingungen ist es uns nun nicht geglückt, vom Benzoyl-glycid und Stearyl-glycid ausgehend, zu den entsprechend acylierten Glycerophosphaten zu gelangen. Ebenso reaktionsträge verhielt sich das Glycid-anilid.

Im Anschluss an die Untersuchungen des einen von uns mit *E. Zurbrügg*²⁾ haben wir weiter die Veresterung mehrwertiger Phenole mit Phenyl-phosphorsäure-dichlorid mit Hilfe von Pyridin und Chinolin geprüft. Bei Anwendung von Phenolen mit ortho-ständigen Hydroxylen erhält man leicht cyclische Phosphorsäure-ester von der allgemeinen Formel



Doch waren die so gewonnenen cyclischen Ester des Brenzcatechins, Tetrabrom-brenzcatechins, Pyrogallols, Gallussäure-äthylesters und Gallamides bisher nicht krystallin zu erhalten. Sie stellen schwach gelblich farbige, spröde Lacke von unscharfen, tiefliegenden Schmelzpunkten dar. Somit bestätigen diese Versuche eine Erfahrung, die wir bisher auch in anderen Fällen gewonnen haben, dass die Einführung der Phenyl-phosphorsäure den Smp. stark drückt und die Krystallisationskraft sehr vermindert. Durch Mineralsäuren werden diese cyclischen Ester nur schwer verseift, schneller durch Alkalien, wobei die Phenyl-phosphorsäure erhalten bleibt.

Experimentelles.

Glycerin- α -phosphorsaures Barium.

Zu 16 gr ($\frac{3}{20}$ Mol.) syrupöser (84-proz.) Phosphorsäure lässt man unter guter Kühlung und Umrühren langsam innert 40 Minuten 7 gr

¹⁾ Ann. Chim. [7] **18**, 482 (1899).

²⁾ Helv. **9**, 297 (1926)

($\frac{2}{20}$ Mol.) Glycid zutropfen. Die Temperatur soll nicht über $+4^{\circ}$ steigen. Das syrupöse Reaktionsprodukt bleibt noch eine halbe Stunde stehen und wird mit Wasser auf 330 cm^3 verdünnt und mit 75 gr fein gepulvertem Bariumhydroxyd bis zur deutlich alkalischen Reaktion geschüttelt. Nun wird abfiltriert, der Rückstand nochmals mit 200 cm^3 Wasser ausgezogen und in den vereinigten Filtraten das überschüssige Bariumhydroxyd durch Kohlendioxyd gefällt. Das hiernach erhaltene Filtrat wird unter vermindertem Druck aus einem Bade von $30\text{--}40^{\circ}$ eingedampft. Der verbleibende Rückstand wird in 240 cm^3 Wasser aufgenommen, gegebenenfalls filtriert und auf dem Wasserbade bis fast zur Trockne eingedampft. Das dabei ausfallende Salz wird durch Absaugen von der Mutterlauge befreit, mit Alkohol gewaschen und über Phosphorpentoxyd im Vakuum bei 100° getrocknet. Die Ausbeute beträgt $40\text{--}45\%$. Wir haben die leicht- und die schwerlösliche Form nach den Angaben von *Karrer* und *Salomon* mittels Bariumnitrat in ein schwerlösliches Doppelsalz überzuführen versucht, aber nur einmal nach wochenlangem Stehen einen kleinen Niederschlag erhalten, der noch nicht 2% des angewandten Salzes ausmachte. Auch die Löslichkeit der schwerlöslichen Form stimmte mit Angaben *E. Fischers* für das α -glycerin-phosphorsaure Barium überein. Die Farbreaktionen, nach *Denigès* (l. c.) ausgeführt, zeigen mit Resorcin eine orangefarbene Farbe, mit Salicylsäure eine violette und beweisen auch hier Übereinstimmung mit dem glycerin- α -phosphorsäuren Barium aus Aceton-glycerin.

0,2282 gr Subst. gaben 0,1000 gr CO_2 und 0,0498 gr H_2O

$\text{C}_3\text{H}_7\text{O}_6\text{PBa}$ (307,5) Ber. C 11,70 H 2,27%

Gef. „ 11,95 „ 2,15%

Wir möchten hier erwähnen, dass wir ebenfalls die Beobachtung von *Karrer* und *Salomon*¹⁾ gemacht haben, dass dieses und andere derartige Salze nur unvollkommen verbrennen. Wir haben aber durch Mischen mit Bleichromat fast immer richtige Werte erhalten können. Manchmal empfiehlt es sich, die Substanz ohne Schiffchen nur mit viel Bleichromat fein durchmischt zur Verbrennung zu bringen.

Bei Verwendung verdünnter Phosphorsäure oder bei Anwendung krystallisierter bzw. syrupöser in Äther wurden nie die oben angegebenen Ausbeuten erhalten.

1-Chlor-propandiol-2,3-phosphorsaures Barium.

Zu 10 gr 84-proz. Phosphorsäure lässt man unter guter Kühlung, sodass die Temperatur 0° nicht überschreitet, innert 45 Min. unter Umrühren 5 gr Epichlorhydrin zutropfen. Die weitere Aufarbeitung erfolgte wie vorstehend beschrieben. Das Filtrat vom Bariumcarbonat wurde aus einem Wasserbade von 50° bei 25 mm Druck eingedampft. Der Rückstand wird mit wenig Wasser aufgenommen, wobei ein Teil ungelöst bleibt. Von diesem wird abfiltriert und das Filtrat eingedampft, mit Alkohol gewaschen und getrocknet. Das Verhältnis des unlöslichen zum löslichen Teil beträgt ungefähr $1 : 4$. Die Gesamtausbeute ist

¹⁾ Helv. 9, 14 (1926).

76%. Die leicht lösliche Form krystallisiert in zu Blättchen vereinigten Nadelchen, die schwerlösliche stellt ein feines, farbloses Pulver dar.

Leichtlösliches Salz: 0,2139 gr Subst. gaben 0,0858 gr CO₂ und 0,0383 gr H₂O
 0,2578 gr Subst. gaben 0,1844 gr BaSO₄

C₃H₆O₅ClPBa (326) Ber. C 11,04 H 1,85 Ba 42,15%
 Gef. „ 10,94 „ 2,03 „ 42,12%

Schwerlösliches Salz: 0,2384 gr Subst. gaben 0,0946 gr CO₂ und 0,0432 gr H₂O
 Ber. C 11,04 H 1,85%
 Gef. „ 10,82 „ 2,03%

Lässt man zu 10 gr 84-proz. Phosphorsäure, wie eben beschrieben, 20 gr Epichlorhydrin tropfen, schüttelt nach beendeter Reaktion das unangegegriffene Epichlorhydrin mit Äther aus und verfährt im übrigen wie beim Mono-ester, so erhält man ein Gemisch der Bariumsals der Mono-1-chlorpropandiol- und der Di-(1-chlor-propandiol) phosphorsäure, aus dem sich letzteres durch seine Löslichkeit in Alkohol gewinnen lässt. Bisher konnten wir aber das sehr hygroskopische Salz nicht in genügendem Reinheitsgrade erhalten.

Durch eintägiges Schütteln von 10 gr 50-proz. techn. Glycerin-phosphorsäure mit 10 gr Epichlorhydrin erhält man nach erfolgter Aufarbeitung das Bariumsals eines gemischten Di-esters ebenfalls in Form einer gelatinösen, hygroskopischen Masse.

1-Chlor-propandiol-2,3-schwefelsaures Barium.

Zu 15 gr 84-proz. Schwefelsäure liessen wir unter Kühlen und Rühren 9,5 gr Epichlorhydrin langsam zutropfen. Die Temperatur stieg von —10° auf + 5° am Ende der Reaktion. Das dicke, syrupöse Endprodukt wurde nach einigem Stehen mit 330 cm³ Eiswasser gelöst. Diese Lösung wurde mit 40 gr fein gepulvertem Bariumhydroxyd bis zur alkalischen Reaktion geschüttelt, das überschüssige Bariumhydroxyd aus dem Filtrate durch Kohlendioxyd entfernt und das Filtrat unter vermindertem Druck bei möglichst tiefer Temperatur eingedampft. Da sich hierbei das Salz unter Abscheidung von Bariumsulfat bereits merklich zersetzte, wurde auf 40 cm³ eingengt, filtriert und aus dem Filtrate das Salz durch Fällen mit Alkohol in Form eines feinen Pulvers gewonnen und über Phosphorpentoxyd getrocknet. Die Ausbeute beträgt ungefähr 50% der Theorie. In feuchtem oder gelöstem Zustande zersetzt es sich schon bei Zimmertemperatur langsam, schneller beim Erwärmen.

0,1726 gr Subst. gaben 0,1550 gr BaSO₄
 0,1880 gr Subst. gaben 0,0858 gr BaSO₄
 C₃H₆O₅SClBa/2 (258,3) Ber. S 12,41 Ba 26,59%
 Gef. „ 12,17 „ 26,86%

Benzoyl-glycid.

3,5 gr Glycid werden mit 7 cm³ reinem Aceton und 50 cm³ n. Kalilauge versetzt. Dazu gibt man langsam unter Umschütteln eine Lösung von 7 gr Benzoylchlorid in 15 cm³ trockenem, reinem Aceton, lässt die Mischung drei Stunden stehen und verdünnt sodann mit Wasser. Es scheidet sich ein helles Öl ab, das man mit Äther aufnimmt. Die ätherische Lösung wird mit einer Natriumbicarbonatlösung und mit

Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Verjagen des Äthers wird der Rückstand unter vermindertem Druck destilliert. Er geht fast restlos bei 12 mm Druck bei 148—150° über. Die Ausbeute beträgt nur 50%. Das erhaltene klare, farblose Öl ist in den meisten organischen Lösungsmitteln leicht löslich. Die Umsetzung von Glycid und Benzoylchlorid in Pyridin oder Chinolin verlief noch unbefriedigender.

0,3284 gr Subst. gaben 0,8146 gr CO₂ und 0,1686 gr H₂O

C ₁₀ H ₁₀ O ₃ (178)	Ber. C 67,41	H 5,65%
	Gef. „ 67,65	„ 5,75%

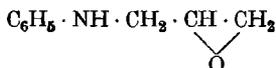
Stearyl-glycid.

1,8 gr Glycid werden in 3 cm³ trockenem Pyridin gelöst. Hierzu gibt man langsam eine Lösung von 7,5 gr Stearylchlorid in trockenem Chloroform, wodurch sich die Mischung erwärmt. Nach beendeter Zugabe wird der jetzt aus zwei Schichten bestehende Kolbeninhalt mehrere Stunden durchgeschüttelt und über Nacht stehen gelassen. Nun giesst man ihn in eine gesättigte Kochsalzlösung und schüttelt mit Äther aus. Die ätherische Lösung wird mit verdünnter Salzsäure gewaschen, darauf mit einer Kaliumbicarbonatlösung die Stearinsäure entfernt, wobei zwecks besserer Trennung der beiden Flüssigkeiten wenig Alkohol zugefügt wird und die ätherische Schicht schliesslich über Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Verdampfen des Äthers wird der Rückstand in ungefähr 150 cm³ Alkohol gelöst, mit Tierkohle aufgeköcht und heiss filtriert. Beim Erkalten scheidet sich das Stearyl-glycid in feinen, farblosen, zu Flocken vereinigten Nadeln aus, die nochmals umkrystallisiert werden. Die Ausbeute beträgt 65%. Der Smp. liegt bei 42°. Die Verbindung ist in Äther und Petroläther ziemlich leicht löslich. Zur Analyse wurde das Präparat im Vakuum bei 90° über Phosphorpentoxyd getrocknet.

0,1464 gr Subst. gaben 0,3962 gr CO₂ und 0,1549 gr H₂O

C ₂₁ H ₄₀ O ₃ (340)	Ber. C 74,11	H 11,84%
	Gef. „ 73,81	„ 11,84%

3-Phenylamino-propan-1,2-oxyd (Glycid-anilid).



18 gr Anilin und 9 gr Epichlorhydrin werden, in 100 cm³ Toluol gelöst, am Rückflusskühler 95 Stunden im Sieden erhalten. Unter Einleiten von Kohlendioxyd lässt man erkalten, wobei sich zwei Schichten bilden. Zur Entfernung des Anilin-chlorhydrates behandelt man den Kolbeninhalt in einer Kohlendioxydatmosphäre mit Wasser, trennt die Toluolschicht ab und trocknet sie. Die Toluollösung wird destilliert. Bei 20 mm und 280° geht langsam unter teilweiser Verharzung des Kolbeninhaltes ein hellgelbes, in der Vorlage bald zu einem Lack

erstarrendes Öl über, das das Glycid-anilid ist. Unterbricht man beim Einsetzen des Siedens die Destillation, so stellt der durchsichtige hellrot bis hellbraun gefärbte Kolbeninhalt nahezu reines Glycid-anilid dar, das zu einem spröden Harz erstarrt und durch gelindes Schmelzen aus dem Kolben entfernt wird. Die Verbindung ist leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, unlöslich in Ligroin und Wasser. Mit konz. Schwefelsäure tritt Rotfärbung und Gasentwicklung auf.

0,2102 gr Subst. gaben 0,5578 gr CO₂ und 0,1431 gr H₂O

0,3715 gr Subst. gaben 31,0 cm³ N₂ (17°, 722 mm).

0,0186 gr Subst., 0,1945 gr Campher. Schmelzpunktserniedrigung 27,5°

C ₉ H ₁₁ ON	Ber. C 72,43	H 7,43	N 9,39%	Mol.-Gew. 149
	Gef. „ 72,36	„ 7,62	„ 9,33%	„ 139

Die Gewinnung der weiter oben beschriebenen cyclischen Phenyl-phosphorsäure-ester beschreiben wir am Beispiel des Tetrabrom-brenzcatechins.

0,1 Mol. Tetrabrom-brenzcatechin werden in 20 cm³ trockenem Chinolin gelöst und dazu langsam 0,1 Mol. Phenyl-phosphorsäuredichlorid, gelöst in 30 cm³ trockenem Chloroform gegeben. Das Gemisch wird über Nacht auf eine Temperatur von 40° gehalten, mit Chloroform verdünnt, mit 1-proz. Salzsäure, 5-proz. Natriumbicarbonatlösung und Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen der Chloroformschicht über Natriumsulfat wird das Lösungsmittel zum grössten Teil abdestilliert und der schwach gelbliche Kolbeninhalt auf ein Uhrglas gegeben, der Rest des Chloroforms verdunstet und im Vakuumexsiccator über Phosphorpentoxyd und Paraffin längere Zeit stehen gelassen. Es hinterbleibt ein gelblicher Lack, der bisher durch Umlösen nicht krystallin gewonnen werden konnte. Er beginnt bei 80° zu erweichen und schmilzt unscharf bei 110°. Die Verbindung ist in den meisten organ. Lösungsmitteln leicht löslich. Von den andern vorher erwähnten cyclischen Estern unterscheidet sich dieser durch seine leichte Verseifbarkeit. Wird er in verdünntem Alkohol gelöst und wenig Salzsäure zugegeben, so erhält man nach einigem Stehen nach dem Eingiessen in Wasser Tetrabrom-brenzcatechin und Phenyl-phosphorsäure.

0,2015 gr Subst. gaben 0,1890 gr CO₂ und 0,0299 gr H₂O

0,1554 gr Subst. gaben 0,2058 gr AgBr

C ₁₂ H ₅ O ₄ Br ₄ P (563,8)	Ber. C 25,54	H 0,89	Br 56,71%
	Gef. „ 25,58	„ 1,02	„ 56,36%

Bern, Institut für organ. Chemie.

**Zur Kenntnis des Kohlenstoffringes VII¹⁾.
Über die Konstitution des Muscons**

von L. Ruzicka.

(16. XI. 25²⁾).

In einer vorhergehenden Abhandlung³⁾ wurde ein Arbeitsprogramm für die Konstitutionsaufklärung der natürlichen Moschusriechstoffe aufgestellt, das auf der Annahme der Zugehörigkeit des Muscons und Zibetons zur gleichen Körperklasse beruhte. Da das Zibeton als Cycloheptadecenon erkannt wurde und das gesättigte Muscon, dem nach *Walbaum* die Formel $C_{15}H_{28}O$ oder $C_{16}H_{30}O$ zukommt⁴⁾, somit ein Homologes des Dihydro-zibetons $C_{17}H_{32}O$ vorstellt, so ergab sich aus dem erwähnten Arbeitsprogramm eine Reihe logisch folgender Aufgaben und Forderungen, die zu erledigen waren, bevor über die Brauchbarkeit der Arbeitshypothese für die genauere Untersuchung der Konstitution des Muscons entschieden werden konnte.

Eine solche Forderung war annähernde Geruchsgleichheit des Zibetons und Dihydro-zibetons, denn nur dann, wenn die Doppelbindung des Zibetons ohne wesentlichen Einfluss ist auf den Geruch, kann die Einreihung des ungesättigten Zibetons und des gesättigten⁵⁾ Muscons zur gleichen Körperklasse einige Wahrscheinlichkeit für sich haben. Das Zibeton und sein Dihydroprodukt haben sich nun tatsächlich als praktisch geruchsidentisch erwiesen⁶⁾. Da das Muscon optisch aktiv ist, also ein asymmetrisches Kohlenstoffatom aufweist, so wäre entsprechend den *Walbaum'schen* Bruttoformeln ein methyliertes Cyclopentadecanon oder Cyclo-tetradecanon der sich aus der aufgestellten Arbeitshypothese ergebende einfachste Ausdruck für die Konstitution des Muscons. Zwischen diesen beiden Möglichkeiten konnte nur die richtige Bruttoformel des Muscons entscheiden. Die Analyse des nach der unten beschriebenen Reinigungsmethode hergestellten Musconsemicarbazons, das genau wie das höchstschmelzende von *Walbaum* analysierte Präparat bei 134° schmilzt, lieferte eindeutig auf das Keton

¹⁾ Vergl. VI. Mitt. Helv. **9**, 499 (1926).

²⁾ Datum der Hinterlegung als versiegeltes Schreiben; von der Redaktion eröffnet auf Wunsch des Verfassers 29. VI. 26.

³⁾ Helv. **9**, 230 (1926).

⁴⁾ J. pr. [2] **73**, 488 (1906).

⁵⁾ Vorläufig gefolgert aus der von *Walbaum* (l. c.) bestimmten Molekularrefraktion.

⁶⁾ Helv. **9**, 246 (1926).

$C_{16}H_{30}O$ hinweisende Werte¹⁾; übrigens hat auch *Walbaum* diese Formel als die wahrscheinlichere bezeichnet.

Die Frage, ob nun das Cyclo-pentadecanon und dessen niedrigere und höhere Ringhomologe tatsächlich Moschusgeruch aufweisen, wurde durch Synthese einer Reihe solcher Körper bejaht²⁾. Es wurde dabei die bemerkenswerte Beobachtung gemacht, dass, während das Cyclo-tridecanon noch kaum nach Moschus riecht, dieser Geruch sehr deutlich beim Cyclo-tetradecanon auftritt, beim Cyclo-pentadecanon das mit dem Muscongeruch praktisch identische Geruchsoptimum liegt und schliesslich weiter mit steigender Ringgliederzahl der Moschusgeruch vom Cyclo-hexadecanon über das Cyclo-heptadecanon (Dihydro-zibeton) zum Cyclo-octadecanon langsam abklingt. Es wurde dann weiter auch der Einfluss von Alkylgruppen auf den Geruch der einzelnen Ketone, insbesondere des Cyclo-pentadecanons untersucht³⁾. In letzterem Falle wurde die Beobachtung gemacht, dass an beliebige Stellen der Molekel eingeführte Methylgruppen den Geruch nicht besonders beeinflussen: für den typischen reinen Geruch des Muscons bei den hochgliedrigen Ringketonen ist der Fünfzehnering das charakteristische Merkmal und die Substitution desselben scheint von untergeordnetem Einflusse zu sein. Das Problem eines synthetischen Ersatzes des Muscons war so in der Hauptsache praktisch gelöst und es blieb nun zu untersuchen übrig, ob dem Muscon tatsächlich die Konstitution eines Methyl-cyclopentadecanons zukommt.

Es war zunächst zu prüfen, ob das Muscon tatsächlich schon durch Destillation in reinem Zustande gewonnen werden kann. *Walbaum* erhielt nämlich bei der fraktionierten Destillation des wasserdampf-flüchtigen Anteils des ätherischen Moschusextraktes in einer Ausbeute von ca. 1,2% des Moschus ein bei 145—147° (3—4 mm) siedendes Öl, dessen Hauptfraktion genauer untersucht und anscheinend als genügend rein betrachtet wurde, da es „fast vollständig zu dem festen Semicarbazon erstarrt“. Es bleibt somit doch ungewiss, wie gross die dem Muscon beigemengte Verunreinigung ist. Es wurde daher für die vorliegende Untersuchung nur über das Semicarbazon gereinigtes Muscon verwendet. Die Aufarbeitung der nicht mit dem Semicarbazon reagierenden Anteile des Moschusöls ergab dann auch verhältnismässig beträchtliche Mengen (mehr als 10% des Muscons) eines ähnlich siedenden Gemisches. Dasselbe besitzt anscheinend eine ähnliche Zusammensetzung wie Muscon, so dass seine Anwesenheit auf die Analysenwerte und physikalischen Konstanten desselben keinen grossen Einfluss ausübt. Jedenfalls sind die Konstanten des aus reinstem

¹⁾ Es stimmen übrigens auch die von *Walbaum* (l. c. Seite 493) angeführten Kohlenstoffwerte bis auf einen auf diese Formel. Die Stickstoffwerte *Walbaum's*, die zu hoch sind, lassen dagegen einen Analysenfehler vermuten.

²⁾ Vergl. *Helv.* **9**, 249 (1926) und noch unveröffentlichte Beobachtungen.

³⁾ Vergl. spätere Abhandlungen.

Semicarbazon (Smp. 134^o) regenerierten Muscons (a) nicht sehr von denen des *Walbaum'schen* Präparats (b) verschieden:

	d_4^{15}	n_D^{15}	α_D
a ¹⁾	0,9237	1,4811	- 12,0 ^o
b	0,9268	1,4844	- 10,1 ^o

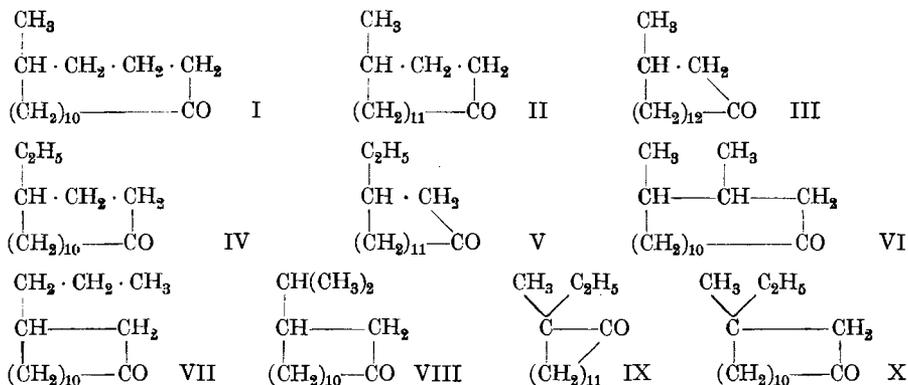
Es wurden dann einige Versuche ausgeführt in der Absicht zu prüfen, ob im Muscon ein Substituent der Ketogruppe benachbart ist. Es sollte in diesem Falle, wenn das Muscon ein monosubstituiertes Derivat eines Polymethylenketones wäre, entweder leicht Racemisierung eintreten oder aber wenigstens ein inaktives Umwandlungsprodukt zu erhalten sein. Das Muscon blieb aber sowohl beim Erhitzen mit konzentrierter Salzsäure im Bombenrohr auf 180^o wie auch beim Regenerieren aus der mit Natriumamid hergestellten Natriumverbindung unverändert (auch bezüglich der optischen Aktivität). Ebenso ist der bei der Wasserabspaltung aus Muscol, hergestellt durch Reduktion des Ketons mit Natrium und Alkohol, entstehende ungesättigte Kohlenwasserstoff noch stark optisch aktiv. Wenn also ein α -ständiges asymmetrisches Kohlenstoffatom des Muscons merkwürdigerweise schwer racemisierbar wäre, so hätte natürlich die Wasserabspaltung, die in die Richtung des benachbarten tertiären Kohlenstoffatoms geht, das Verschwinden der mit demselben verknüpften optischen Aktivität zur Folge haben müssen. Aber auch langes Kochen des ungesättigten Kohlenwasserstoffs, Muscon, mit alkoholischer Schwefelsäure änderte dessen Drehwert nicht.

Eine wesentliche Aufklärung über die Konstitution des Muscons brachte dann der Abbau mit Chromsäure. Es entsteht dabei als Hauptprodukt ein Gemisch zweier Dicarbonsäuren $C_{16}H_{30}O_4$, die normalerweise aus einem unsymmetrischen cyclischen Keton $C_{16}H_{30}O$ zu erwarten sind, wenn der Ketogruppe keine tertiären Kohlenstoffatome benachbart sind. Denn in letzterem Falle wäre eine Ketosäure zu erwarten gewesen; eine solche konnte aber nicht einmal in Spuren nachgewiesen werden. Eine Trennung dieses Gemisches isomerer Dicarbonsäuren ist nicht gelungen. Dagegen war es möglich, eine Reihe weitgehender Abbauprodukte des Muscons zu identifizieren. Bei der Oxydation von 14 gr Muscon mit Chromsäure wurde etwa $\frac{1}{7}$ zu einem Gemisch niedrigerer Dicarbonsäuren abgebaut. Bezüglich der Trennungsmethoden dieser Produkte sei auf die genaue Beschreibung im experimentellen Teil verwiesen. Es sei hier nur das Prinzip derselben hervorgehoben: fraktionierte Destillation der Methyl ester, Verseifung der einzelnen Fraktionen, fraktionierte Krystallisation bzw. Fällung der Kaliumsalze und schliess-

¹⁾ Diese Werte sind umgerechnet aus den bei 17^o bestimmten.

lich fraktioniertes Krystallisieren der freien Säuren. Es musste dabei die bei der Trennung der Abbauprodukte des Zibetons, die gleich wie die des Muscons aus einem Gemische homologer Dicarbonsäuren bestehen, eingehaltene Arbeitsweise teilweise noch verfeinert werden, und es gelang so, aus einem Gemisch von etwa 3 gr Methyl ester fünf Dicarbonsäuren in reinem Zustande zu isolieren und zu identifizieren: Bernsteinsäure, Adipinsäure, Korksäure, Sebacinsäure und Decan-1,10-dicarbonsäure. Das ausschliessliche Auftreten von Abbauprodukten mit gerader Anzahl von Kohlenstoffatomen ist eine schöne Bestätigung der oft beobachteten Gesetzmässigkeit des „paarigen Abbaus“.

Aus den Abbauresultaten folgt klar, dass im Muscon eine fortlaufende Reihe von mindestens zehn Methylengruppen vorhanden sein muss. Auf Grund dieser Tatsache, sowie aus der optischen Aktivität des Muscons, ferner der Lagerung der Ketogruppe in einem Ringe und der Abwesenheit eines der Ketogruppe benachbarten tertiären Kohlenstoffatoms können zehn verschiedene Formeln für das Muscon abgeleitet



werden: alkylierte Cyclo-pentadecanone, Cyclo-tetradecanone und Cyclo-tridecanone. Von diesen scheiden die Formeln IX und X aus, da auf Grund der allgemeinen Erfahrungen bei der Oxydation von Verbindungen mit einem quaternären Kohlenstoffatom die Bildung der Decan-1,10-dicarbonsäure daraus ziemlich ausgeschlossen ist. Die Formeln IV—VIII sind unwahrscheinlich, da aus Analogiegründen — worauf schon einleitend hingewiesen wurde — angenommen werden darf, dass diese Körper keinen reinen Muscongeruch aufweisen sollten, wie er beim Cyclo-pentadecanon und seinen Methylderivaten anzutreffen ist. Gerade aus diesem Grunde kämen nur die drei Körper I—III in engere Wahl. Von diesen wurde das δ - und das γ -Methyl-cyclo-pentadecanon (Formeln I bzw. II) aus dem Thoriumsalz der betreffenden Dicarbonsäuren synthetisch hergestellt¹⁾. Die Semicarbazone dieser beiden Ketone, die genau den gleichen Geruch wie Muscon

¹⁾ Vergl. spätere Abhandlungen.

aufweisen, schmelzen bei 164°, also 30° höher als das Muscon-semicarbazon. Das Gemisch des Muscon-semicarbazons mit der Hälfte des γ -Semicarbazons schmilzt tiefer als das Muscon-semicarbazon, dagegen wird der Smp. des letzteren schon durch Zusatz eines Zehntels von δ -Methyl-semicarbazon erhöht. Man kann daraus wohl die Schlussfolgerung ziehen, dass das γ -Methylcyclopentadecanon nicht mit dem d,l-Muscon identisch ist. Ob letzteres aber als die δ -methylierte Verbindung aufzufassen ist, kann nicht entschieden werden, denn der Wert der Mischprobe zweier so verschieden schmelzender Substanzen bleibt etwas ungewiss. Zur Klärung dieser Frage müssen noch weitere Versuche angestellt werden.

Experimenteller Teil.

Aufarbeitung des Moschus.

Es wurden im ganzen zwei Portionen des natürlichen Moschus verarbeitet, der von der Firma *Samuelson & Co.* in London bezogen und als Original-Tongking-Moschus bezeichnet war. An der ursprünglichen Isolierungsweise des Muscons von *Walbaum* wurden einige Modifikationen angebracht¹⁾.

Versuch 1. 500 gr der aus den Beuteln entnommenen Moschusmasse, die eine dunkelbraune bröcklige Substanz darstellt, wurden mit Äther im *Soxhlet*-apparate erschöpfend extrahiert und der ganze Extrakt wurde mit 10-proz. alkoholischer Kalilauge 1 Stunde gekocht. Zur Umwandlung der fettsauren Kaliumsalze in schwererlösliche Calciumsalze wurde mit konzentrierter wässriger Calciumchloridlösung im Überschusse versetzt und nach dem Abfiltrieren der ausgefallenen Salze sowohl diese wie auch die Mutterlauge mit Äther gut ausgezogen. Nach dem Verdampfen des Lösungsmittels wurde mit Methylalkohol versetzt und von den ungelösten Anteilen (farbloses pulveriges Calciumsalz) abfiltriert und mit Methylalkohol nachgewaschen. Der Rückstand nach dem Abdestillieren des Methylalkohols wurde mit Wasser und Petroläther geschüttelt und die abgetrennte Petrolätherlösung soweit verdünnt, bis keine weitere Trübung mehr auftritt. Durch Einstellen in Kältemischung kann der vorhandene Niederschlag noch vermehrt werden. Die schliesslich filtrierte Lösung wurde verdampft und die ca. 30 gr des zurückbleibenden dicken Öls bei 1 mm destilliert unter Abtrennung folgender Fraktionen:

1. 120–130°, 3,5 gr
2. 130–140°, 4,0 gr
3. 140–150°, 0,3 gr
4. 160–200°. 1,0 gr

Von den ersten drei Fraktionen wurde in üblicher Weise in wässrig-methylalkoholischer Lösung das Semicarbazon hergestellt und die

¹⁾ Unter Benützung der beim Verarbeiten des Zibet gemachten Erfahrungen.

Krystallabscheidung durch Verdunstenlassen in Schalen vervollständigt. Das aus der Fraktion 2 erhaltene Produkt ist fast ölfrei, das aus den beiden anschliessenden ist dagegen etwas schmierig. Durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus Methylalkohol wurde das ganze Semicarbazon in drei Präparate zerlegt: a) 2,9 gr vom Smp. 134° b) 5,0 gr vom Smp. 124° und c) 2,0 gr vom Smp. ca. 90—100°. Auch das letztere Präparat stellt ein trockenes, farbloses Pulver dar. Aus dem ganzen Semicarbazon wurden 6,0 gr reines destilliertes Muscon erhalten, entsprechend 1,2% des Moschus.

Versuch 2. Es gelangte eine grössere Anzahl von noch geschlossenen Moschusbeuteln im Gesamtgewichte von 1020 gr zur Verarbeitung, wovon 280 gr auf die Häute der Beutel und 740 gr auf den eigentlichen Moschus entfallen. Die Beutel wurden in kleine Stücke zerschnitten und zusammen mit dem Moschus einer Ätherextraktion unterzogen, die bis zur Erschöpfung bei gewöhnlicher Temperatur durchgeführt wurde. Der Extrakt wurde mit alkoholischer Kalilauge gekocht und nach dem Versetzen mit viel Wasser mit Äther ausgezogen. Die beiden Schichten trennen sich hier sehr gut, während bei analoger Behandlung des in der Wärme gewonnenen ätherischen Moschusauszuges Emulsionsbildung eintritt. Es wurden so 70 gr neutraler und 24 gr saurer Produkte erhalten. Die Destillation der ersteren bei 1 mm ergab folgende Anteile:

1. 120—170°, 25,5 gr
2. 170—190°, 1,7 gr
3. 190—260°, 25,0 gr

Die höchste Fraktion wurde nochmals in kleinere Anteile zerlegt:

- 3a. 160—190°, 1,0 gr
- 3b. 190—210°, 2,0 gr
- 3c. 210—220°, 6,5 gr
- 3d. 220—230°, 6,0 gr
- 3e. 230—250°, 8,0 gr

Von der Fraktion 3 b an erstarren die Destillate weitgehend und stellen nach dem Umkrystallisieren farblose unscharf schmelzende sterinartige Massen dar, die bisher nicht weiter untersucht wurden. Aus den tiefer siedenden Fraktionen wurde versucht Semicarbazon zu gewinnen, solches jedoch nur aus den bis 170° siedenden Anteilen erhalten. Dasselbe wurde in zwei Präparate zerlegt: 20,0 gr vom Smp. 125° und 5,0 gr vom Smp. ca 100° (unscharf). Aus diesen Semicarbazonen wurden 14,0 gr reinen destillierten Muscons erhalten, entsprechend 1,4% des Moschus (mit Beuteln).

Reindarstellung des Muscons.

Es wurden zunächst die zwei beim Versuch 1 des vorigen Abschnittes gewonnenen Semicarbazone vom Smp. 134° und 124° durch Erwärmen mit heissgesättigter Oxalsäurelösung am Wasserbade gespalten und die erhaltenen Öle destilliert. Aus dem ersteren wurde so 2,0 gr und

aus dem letzteren 3,0 gr farbloses, nicht besonders dickflüssiges ziemlich scharf bei 130° (0,5 mm) siedendes Destillat erhalten. Die physikalischen Konstanten waren bei den Mittelfractionen beider Öle bis auf die letzte hier angegebene Dezimale genau gleich, was auf eine weitgehende Identität beider hinweist :

$$\alpha_D = -12,0^\circ; [\alpha]_D = -13,01^\circ; d_4^{17} = 0,9221; n_D^{17} = 1,4802$$

M_D für $C_{16}H_{30}O$ ber. 73,90 gef. 73,41

Das bei 134° schmelzende Semicarbazon wurde analysiert:

4,858 mgr Subst. gaben 12,340 mgr CO_2 und 4,825 mgr H_2O

4,565 mgr Subst. gaben 11,540 mgr CO_2 und 4,634 mgr H_2O

3,026 mgr Subst. gaben 0,392 cm^3 N_2 (23,5°, 727 mm)

$C_{17}H_{33}ON_3$ Ber. C 69,10 H 11,28 N 14,22%

Gef. „ 69,30; 68,98 „ 11,11; 11,36 „ 14,24%

Vergleich des Muscon-semicarbazons mit den Semicarbazonen des γ - und des δ -Methyl-cyclo-pentadecanons.

Die Semicarbazone der Methyl-cyclo-pentadecanone wurden aus synthetischen Ketonen hergestellt, über deren Gewinnung in einer anderen Abhandlung gemeinsam mit *H. Schinz* berichtet wird.

Das Semicarbazon des δ -Methyl-cyclo-pentadecanons schmilzt bei 164—165°. Es wurde dasselbe in verschiedenen Mengenverhältnissen mit Muscon-semicarbazon gemischt und die Smp. solcher Mischungen bestimmt. Nach dem Erstarren der Schmelzen wurde der Smp. nochmals bestimmt und gleich wie vorher gefunden:

2 Teile Muscon und 1 Teil δ -Methyl-cyclo-pentadecanon, Smp. 142—145°

4 Teile Muscon und 1 Teil δ -Methyl-cyclo-pentadecanon, Smp. 140—143°

10 Teile Muscon und 1 Teil δ -Methyl-cyclo-pentadecanon, Smp. 139—142°

In analoger Weise wurden die Mischproben mit dem bei 164—165° schmelzenden Semicarbazon des γ -Methyl-cyclo-pentadecanons ausgeführt :

2 Teile Muscon und 1 Teil γ -Methyl-cyclo-pentadecanon, Smp. 130—133°

1 Teil Muscon und 1 Teil γ -Methyl-cyclo-pentadecanon sintert bei 130° und schmilzt oberhalb 140°.

Die Mischproben mit dem δ -Methyl-semicarbazon sintern dagegen nicht unterhalb des Smp. des Muscon-semicarbazons.

Eine Mischung gleicher Teile des γ - und des δ -Methyl-semicarbazons schmilzt bei 160°.

Prüfung des Muscons auf Beständigkeit.

Gegen Salzsäure. 0,4 gr Muscon wurden mit 2 cm^3 konz. Salzsäure 3 Stunden auf 180° im zugeschmolzenen Rohr erhitzt. Nach dem Versetzen mit Wasser und Äther wurde ca. 0,1 gr entstandener Kohleblättchen abfiltriert. Die ätherlösliche Substanz zeigt fast ohne Destillationsrückstand den Sdp. des Muscons (ca. 130°, 0,5 mm) und

gibt ein Semicarbazon, das mit dem des Muscons nach Smp. und Mischprobe identisch ist.

Auch die optische Aktivität des Muscons erlitt bei dieser Behandlung keine nennenswerte Einbusse. 0,30 gr des Ketons in 3 cm³ ätherischer Lösung zeigen $[\alpha]_D = -14,0^\circ$. Dieser Wert besitzt infolge der geringen angewandten Substanzmenge nur approximativen Charakter.

Gegen Natriumamid. 2,5 gr Muscon wurden 2 Tage mit 3 gr Natriumamid in ätherischer Lösung geschüttelt, wobei das flockige Natriumsalz des Muscons gebildet wird. Nach dem Aufarbeiten durch Behandeln mit Wasser zeigt das Keton den unveränderten Sdp. und $\alpha_D = -12,0^\circ$.

Reduktion des Muscons mit Natrium und Alkohol.

2,3 gr Muscon wurden in 50 cm³ abs. Alkohols gelöst und durch Eintragen von 4 gr Natrium und Kochen am Wasserbade reduziert. Das ganze Reduktionsprodukt siedet einheitlich bei ca. 140⁰ (1 mm) und erstarrt rasch zu einer bei 35⁰ schmelzenden Masse, die ein campherähnliches Aussehen besitzt. Beim Aufstreichen derselben auf Ton wird kein Öl abgegeben und der Smp. bleibt unverändert. Der Geruch des Muscols ist im Vergleich zu dem des Ketons wenig ausgeprägt und erinnert nicht mehr an dasselbe. Die Polarisation wurde im unterkühlten Zustande bei ca. 30⁰ bestimmt zu $\alpha_D = +14,9^\circ$.

3,198 mgr Subst. gaben 9,395 mgr CO₂ und 3,90 mgr H₂O

C ₁₆ H ₃₂ O	Ber. C 79,92	H 13,44%
	Gef. „ 80,15	„ 13,66%

Muscen. Zur Wasserabspaltung wurden 1,8 gr Muscol in 20 cm³ Benzol gelöst und mit 3 gr Phosphortribromid am Wasserbade gekocht. Nach der Beendigung der Bromwasserstoffentwicklung wurde mit Wasser geschüttelt und mit Natronlauge in saure und neutrale Bestandteile getrennt. Es bilden sich dabei seifige Produkte, wohl phosphorhaltige Ester des Muscols, denn beim Verseifen der sauren Anteile durch Kochen mit alkoholischem Kali konnten noch 0,4 gr Muscol regeneriert werden. Die neutralen Produkte der Einwirkung von Phosphortribromid wurden mit alkoholischem Kali zunächst 3 Stunden gekocht und da das Produkt danach noch bromhaltig war, wurde das Kochen noch 20 Stunden bis zur vollständigen Eliminierung des Broms fortgesetzt. Das ganze Reaktionsprodukt siedet bei ca. 120⁰ (1 mm) und besteht aus 1,1 gr eines ziemlich dünnflüssigen farblosen Öls, das nochmals über Natrium destilliert wurde, wobei allerdings keine merkliche Einwirkung auf Natrium stattfand. Die Polarisation des so erhaltenen Muscens wurde bestimmt zu $\alpha_D = -8,8^\circ$. Nach ca. 30-stündigem Kochen des Kohlenwasserstoffs mit 1 cm³ konz. Schwefelsäure und 10 cm³ Alkohol blieb die Drehung praktisch unverändert.

Oxydation des Muscons mit Chromsäure.

14,3 gr Muscon wurden mit 16,1 gr Chromtrioxyd in 16 cm³ Wasser und 250 cm³ Eisessig 48 Stunden bis zum nahezu vollständigen Verschwinden der Chromsäurefarbe am kochenden Wasserbade erhitzt. Das Reaktionsgemisch wurde hierauf mit 2 Liter Wasser verdünnt und sechsmal mit Äther ausgezogen. Die ätherlöslichen Substanzen wurden dann durch Schütteln mit Natronlauge in saure und neutrale Anteile getrennt. Es wurden so 4,8 gr Muscon regeneriert, die wieder in der gleichen Weise mit Chromsäure oxydiert und dann aufgearbeitet wurden. Mit den jetzt wiedergewonnenen 1,6 gr Keton wurde die Oxydation schliesslich noch ein drittes Mal ausgeführt und dabei noch 0,6 gr Keton unverändert erhalten.

Die so gewonnenen sauren Oxydationsprodukte wurden nach dem Verdampfen des Äthers in einer Porzellanschale wiederholt nach Zusatz von etwas Wasser zur Trockne verdampft, um die beigemengte Essigsäure vollständig zu entfernen. Der Rückstand erstarrt nach dem Erkalten zu einer mit etwas Öl durchtränkten Masse, die zur Entfernung des letzteren auf Ton gestrichen wurde. Man erhielt so 9,7 gr einer festen, schwach klebrigen Masse und durch Auskochen des Tontellers mit Äther noch 3,0 gr eines bei gewöhnlicher Temperatur zähflüssigen Öls.

Sämtliche von der Aufarbeitung der Musconoxydation zurückbleibenden Chromsalzlösungen, sowie die wässrigen Lösungen herrührend von der Trennung der Oxydationsprodukte in saure und neutrale Bestandteile wurden zusammen erschöpfend mit Äther im Extraktionsapparate ausgezogen.

Nach dem Verdampfen des Äthers wurde der Extrakt durch Erhitzen mit Wasser in einer Porzellanschale am Dampfbad von der Essigsäure befreit, der Rückstand in Äther gelöst und von einer geringen Menge abgeschiedener Flocken, die von Chromverbindungen herrühren, abfiltriert. Nach dem Verdampfen des Äthers werden so 3,5 gr eines grösstenteils erstarrenden Produktes erhalten.

Man erhielt insgesamt 16,2 gr roher Oxydationsprodukte aus 13,7 gr oxydierten Muscons.

Fraktionierte Destillation der Ester von den Chromsäure-oxydationsprodukten.

Die im vorigen Abschnitt erhaltenen Oxydationsprodukte zusammen mit kleinen Anteilen gleichwertiger von einer früheren Oxydation herrührender wurden durch Kochen mit 10-proz. methylalkoholischer Schwefelsäure verestert. Angewendet wurden:

- a) 10,7 gr des wasserunlöslichen, durch Aufstreichen auf Ton gewonnenen Säuregemisches.
- b) 3,8 gr des neben a aus dem Ton mit Äther ausgezogenen Produkts.
- c) 3,5 gr der wasserlöslichen Säuren.

Die durch einmalige Fraktionierung der daraus hergestellten Methylester bei 1 mm Druck erhaltenen Fraktionen sind in folgender Tabelle zusammengestellt.

Sdp. bei 1mm	Ester a)	Ester b)	Ester c)	Zusammen
80—100°	—	—	0,40 gr	0,40 gr
100—120°	—	—	0,25 gr	0,25 gr
120—140°	0,15 gr	0,45 gr	0,15 gr	0,75 gr
140—160°	0,85 gr	0,45 gr	0,60 gr	1,90 gr
160—180°	8,30 gr	2,10 gr	1,70 gr	12,10 gr
180—190°	1,50 gr	0,55 gr	0,15 gr	2,20 gr

Es wurden also aus zusammen 18,0 gr der rohen Säuren 17,60 gr destillierter Ester erhalten. Der fehlende Rest blieb als Destillationsrückstand der einzelnen Destillationen zurück.

Zur Prüfung auf vielleicht vorhandene Ketosäuren wurde ein kleiner Teil der Gesamtester (herrührend von einer anderen Oxydation des Muscons) mit Hydroxylamin behandelt. Es konnte aber im Reaktionsprodukt keine Spur von Stickstoff nachgewiesen werden, was auf die vollständige Abwesenheit von Ketosäure hindeutet.

Es interessierte zunächst, zu wissen, ob die bei 160—180° siedenden Hauptmengen der Substanzen a, b und c ungefähr gleichwertig sind. Da die beim Verseifen kleiner Mengen davon erhaltenen Säuren nur unvollständig krystallisieren und auch nicht gut umzukrystallisieren waren, (es schieden sich dabei nur schmierige Produkte ab) so wurden die betreffenden Fraktionen von a und c nochmals destilliert und die bei 175—180° siedenden Anteile untersucht:

Substanz a.

5,530 mgr Subst. gaben 13,960 mgr CO₂ und 5,344 mgr H₂O

3,914 mgr Subst. gaben 5,807 mgr AgJ

C₁₈H₃₄O₄ Ber. C 68,74 H 10,91 CH₃O 19,73%
 Gef. „ 68,88 „ 10,81 „ 19,61%

$\alpha_D = -2,4^\circ$; $d_4^{20} = 0,9537$; $n_D^{20} = 1,4474$

M_D für C₁₈H₃₄O₄ ber. 88,63, gef. 87,90

Substanz c.

4,682 mgr Subst. gaben 11,790 mgr CO₂ und 4,430 mgr H₂O

4,294 mgr Subst. gaben 6,352 mgr AgJ

C₁₈H₃₄O₄ Ber. C 68,74 H 10,91 CH₃O 19,73%
 Gef. „ 68,71 „ 10,59 „ 19,54%

$\alpha_D = -2,4^\circ$; $d_4^{20} = 0,9562$; $n_D^{20} = 1,4475$

M_D für C₁₈H₃₄O₄ ber. 88,63, gef. 87,88

Es folgt also daraus weitgehende Übereinstimmung dieser beiden Fraktionen. Daher wurden für die weitere Verarbeitung die korrespondierenden Fraktionen der Substanzen a, b und c vereinigt.

Untersuchung der tiefersiedenden Ester von der Chromsäureoxydation des Muscons.

Die bis 160° (1 mm) siedenden Methyl ester wurden einer systematischen fraktionierten Destillation bei 12 mm Druck unterzogen und dabei schliesslich folgende Anteile (vgl. Tabelle) abgetrennt, die insgesamt etwa die Hälfte (=1,6 gr) der Ausgangsfractionen (= 3,3 gr) ausmachen. Der Rest wurde dann zusammen mit den höhersiedenden Fractionen verarbeitet (siehe nächstes Kapitel).

1. 90—100°, 12 mm, 0,25 gr
2. 110—120°, „ , 0,20 „
3. 130—140°, „ , 0,30 „
4. 140—150°, „ , 0,25 „
5. 160—170°, „ , 0,20 „
6. 170—180°, „ , 0,40 „

Alle diese Fractionen wurden mit konzentrierter Salzsäure am Wasserbade mehrere Stunden bis zur vollständigen Verseifung erwärmt, dann zur Trockne verdampft; der Rückstand wurde in wenig Wasser aufgenommen und von wenig ungelösten Flocken abfiltriert, wieder eingedampft, in Äther aufgelöst und von einer geringen Suspension durch Filtrieren getrennt. Nach dem Abdestillieren des Äthers wurde der Rückstand, der in allen Fällen zum grössten Teil erstarrt, noch einige Tage zur Vervollständigung der Krystallisation stehen gelassen und dann durch Aufstreichen auf Ton von den öligen Anteilen möglichst befreit. Man erhält so aus den Fractionen 1—5 gut aussehende Krystallpulver, nur das aus Fraction 6 ist schmierig. Über die weitere Verarbeitung dieser Krystallfractionen ist im folgenden der Reihe nach berichtet.

Fraction 1 schmilzt roh bei ca. 160—170° und nach einmaligem Umkrystallisieren aus Essigester bei 185°. Nach der Mischprobe liegt reine Bernsteinsäure vor.

Fraction 2 schmilzt bei 130—135°. Nach dem Umkrystallisieren aus Wasser steigt der Smp. auf 143—144° und nach nochmaligem Umlösen aus Essigester auf 148°. Die Mischprobe mit Adipinsäure zeigt keine Depression.

Fraction 3 schmilzt sehr unscharf zwischen 100—120°. Nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Wasser beträgt der Smp. 138°. Nach der Mischprobe besteht das Krystallpulver aus Korksäure.

Fraction 4 schmolz bei ca. 110—120° und nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Wasser bei ca. 130°. Noch zweimaliges Umlösen aus Essigester liefert ein bei 139° schmelzendes Präparat, das nach der Mischprobe mit Korksäure identisch ist und zur weiteren Charakterisierung analysiert wurde.

2,448 mgr Subst. gaben 4,950 mgr CO₂ und 1,745 mgr H₂O

C ₅ H ₁₄ O ₄	Ber. C 55,16	H 8,10%
	Gef. „ 55,17	„ 7,97%

Fraktion 5 schmilzt bei ca. 95—105° und nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Wasser bei 110—115°. Zweimaliges Umkrystallisieren aus Essigester erhöhte den Smp. bis auf 129°. Nach der Mischprobe besteht die Substanz aus Sebacinsäure.

3,494 mgr Subst. gaben 7,584 mgr CO₂ und 2,710 mgr H₂O

3,887 mgr Subst. gaben 8,460 mgr CO₂ und 3,090 mgr H₂O

C₁₀H₁₈O₄ Ber. C 59,37 H 8,96%

Gef. „ 59,23; 59,39 „ 8,69; 8,90%

Aus den wässrigen Mutterlaugen vom Umkrystallisieren der Fraktion 5 konnte nach dem Verdampfen des Wassers durch zweimaliges Umlösen des Rückstandes aus Essigester noch etwas nicht ganz reiner Korksäure gewonnen werden (Smp. ca. 133°, Mischprobe mit Korksäure ca. 135°.)

Fraktion 6 ist schmierig und wurde dreimal mit ziemlich viel Wasser ausgekocht. Es bleibt so eine ölige Substanz, die nach einigem Stehen vaselineartig erstarrt, ungelöst. Aus der wässrigen Lösung schieden sich beim Erkalten amorphe schmierige Flocken in geringer Menge ab, die abfiltriert wurden. Die wässrige Mutterlauge wurde vollständig verdampft und aus Essigester zweimal umkrystallisiert. Man erhält so noch etwas unreine Sebacinsäure vom Smp. ca. 125°. Die Mischprobe mit Sebacinsäure liegt bei 128°.

Untersuchung der höhersiedenden Ester von der Chromsäureoxydation des Muscons.

Alle auf Seite 724 beschriebenen Esterfraktionen, die über 160° (1 mm) sieden, sowie die beim fraktionierten Destillieren der tieferen Fraktionen erhaltenen über 155° (1 mm) siedenden Anteile (von dem auf Seite 725 beschriebenen Aufarbeiten herrührend) wurden einigemal gründlich fraktioniert destilliert und dabei schliesslich folgende Anteile abgetrennt:

1. 155—165°, 1 mm, 2,0 gr
2. 165—170°, „ , 1,9 „
3. 170—180°, „ , 8,8 „
4. 180—190°, „ , 1,9 „

Jede dieser Fraktionen, die aus ziemlich dünnflüssigen Ölen bestehen, wurde mit dem dreifachen Volumen 30-proz. methylalkoholischer Kalilauge versetzt, bei 1, 2 und 4 mit Methylalkohol auf 25 cm³ und bei 3 auf 80 cm³ gebracht und eine Stunde am Rückfluss gekocht. Die Aufarbeitung der einzelnen Fraktionen geschah in folgender Weise:

Fraktion 1. Bei mehrtägigem Stehen der methylalkoholischen Lösung nach erfolgter Verseifung scheiden sich in geringer Menge konzentrisch gruppierte Krystalle eines Kaliumsalses aus, die durch längeres Einstellen der Lösung in Kältemischung nur wenig vermehrt werden konnten. Dieselben wurden abfiltriert, mit 20-proz. methylalkoholischer Kalilauge nachgewaschen, in Wasser gelöst und mit Salz-

säure gefällt. Es schied sich dabei ein farbloses Krystallpulver aus, das 0,15 gr beträgt (1 a). Beim Konzentrieren der methylalkoholischen Lösung wird eine zweite Abscheidung von Kaliumsalz erhalten, die aber weniger gut als die erste aussieht. Diese wurde filtriert, wie oben gewaschen und zerlegt. Man erhält so 0,3 gr eines farblosen Pulvers (1 b). Die methylalkoholische Mutterlauge wurde nun, da beim Konzentrieren nur ganz schleimige Produkte ausfallen, vollständig eingedampft, der seifige Rückstand in Wasser gelöst und mit Salzsäure gefällt. Man erhält so 1,0 gr einer schmierigen Masse, woraus keine Krystalle gewonnen werden konnten.

Die Säure 1 a ist in Petroläther auch beim Kochen fast unlöslich und wurde daher aus einem Gemisch von Benzol und Petroläther umkrystallisiert. Das abgeschiedene bei 110—120° schmelzende Krystallpulver wurde noch zweimal aus Benzol umgelöst, wobei der Smp. auf 124—125° und dann auf 125—126° steigt. Mit Sebacinsäure gemischt gibt das Produkt eine 10° betragende Smp-depression, dagegen ist es nach der Mischprobe mit der bei 126° schmelzenden synthetischen Decan-1,10-dicarbonsäure¹⁾ identisch. Zur weiteren Bestätigung dieses Befundes wurde die Säure noch analysiert:

4,311 mgr Subst. gaben 9,922 mgr CO₂ und 3,707 mgr H₂O
 $C_{12}H_{22}O_4$ Ber. C 62,56 H 9,64%
 Gef. „ 62,79 „ 9,62%

Die Säure 1 b wurde gleichfalls aus Benzol-Petroläther-Gemisch umkrystallisiert, wonach sie bei ca 98—100° schmilzt. Zweimaliges Umlösen aus Benzol erhöht den Smp. auf 105—106° und schliesslich auf 106—107°. Nochmals aus Wasser umkrystallisiert schmilzt das Produkt bei ca. 115° und erwies sich nach Mischprobe, sowie Analyse als etwas verunreinigte Sebacinsäure.

4,073 mgr Subst. gaben 9,363 mgr CO₂ und 3,548 mgr H₂O
 3,852 mgr Subst. gaben 8,874 mgr CO₂ und 3,341 mgr H₂O
 $C_{12}H_{22}O_4$ Ber. C 62,56 H 9,64%
 Gef. „ 62,72; 62,85 „ 9,74; 9,70%

Fraktion 2 wurde in der gleichen Weise durch fraktionierte Abscheidung des Kaliumsalzes in drei Teile zerlegt. Die isolierten Säuren betragen 0,3 gr (2 a), 0,1 gr (2 b) und 1,4 gr (2 c). Aus 2 a und 2 b werden durch Umkrystallisieren aus Petroläther weisse Pulver vom Smp. ca. 52—55° erhalten. Die Fraktion 2 c liefert beim Umlösen aus Benzol-Petroläther geringe Mengen eines farblosen Pulvers vom unscharfen Smp. ca. 50—52°. Aus der Mutterlauge des letzteren werden nur schmierige Produkte erhalten, während die Säuren 2 a und 2 b vollständig frei von öligen und schmierigen Anteilen sind. Diese Krystalle wurden gemeinsam mit gleichschmelzenden Präparaten aus den höheren Fraktionen verarbeitet.

Fraktion 3 scheidet beim Erkalten der verseiften Lösung kein Kaliumsalz ab und wurde daher etwas konzentriert. Das nach dem

¹⁾ Vergl. Ph. Chuit, Helv. 9, 267 (1926).

Abkühlen ausgefallene Salz wurde filtriert, mit 20-proz. methylalkoholischer Kalilauge gewaschen und dann auf Ton gestrichen. Dieses Salz liefert beim Zerlegen 2,2 gr feste Säure (3 a). Der benutzte Ton wurde mit heissem Wasser ausgezogen und so 0,95 gr Säure von gleichem Aussehen gewonnen (3 b). Die methylalkoholische Mutterlauge wurde weiter konzentriert und das abgeschiedene Salz, da es ziemlich schmierig ist, aus 30-proz. methylalkoholischer Lauge umgelöst. Das dabei erhaltene Salz liefert 1,35 gr Säure (3 c), die zwar ganz schwach gefärbt, aber sonst vom gleichen Aussehen ist wie die ersten beiden Präparate (3 a und b). Die beim Umkrystallisieren zurückbleibende Mutterlauge des Kaliumsalzes von 3 c wurde vollständig verdunstet und aus dem Rückstand 0,7 gr etwas gefärbte Säure erhalten, die anfangs flüssig war, aber dann bald vollständig erstarrte (3 d). Schliesslich wurde auch die ursprüngliche Mutterlauge von der Verseifung vom Methylalkohol vollständig befreit und nach dem Zerlegen 2,15 gr Säure von ähnlichem Aussehen, wie 3 c und d isoliert (3 e).

Alle diese Säuren (3 a—e) wurden aus Petroläther umkrystallisiert und dabei gleichaussehende farblose Pulver erhalten, die der Reihenfolge nach folgende Smp. aufweisen: 53—56°, 58—62°, 55—58°, 59—63° und 58—63°. Aus den Petroläthermutterlauge werden tiefer schmelzende Präparate erhalten; die Mutterlauge von e liefert nur schmierige Produkte. Beim Auflösen der Säuren in Petroläther, wobei etwa die 500-fache Menge des letzteren angewendet wurde, blieben geringe Mengen ungelöster Anteile zurück, die aus Benzol-Petroläther umgelöst wurden, und dabei Produkte liefern, die einen ähnlichen Smp. aufweisen, wie die aus Petroläther erhaltenen Anteile.

Fraktion 4. Da beim Abkühlen der verseiften Lösung fast keine Fällung entsteht, wurde dieselbe konzentriert. Aus dem danach abgeschiedenen Salz werden 0,2 gr Säure erhalten (4 a), die ein festes farbloses Pulver darstellt. Durch weiteres Konzentrieren der methylalkoholischen Mutterlauge wurde eine zweite Fällung und daraus 0,3 gr Säure (4 b) als schwach gefärbtes Pulver gewonnen. Nach dem völligen Verdampfen der Mutterlauge und Ansäuern des in Wasser gelösten Rückstandes wird ein Öl abgeschieden, das auch nach längerem Stehen nicht erstarrt. Sowohl die Säure a wie b geben beim Umkrystallisieren aus Petroläther ein farbloses Pulver vom Smp. ca. 57—63°. Die Mutterlauge davon geben beim Konzentrieren tieferschmelzende Präparate.

Gemisch der Dicarbonsäuren $C_{16}H_{30}O_4$ von der Chromsäure-oxydation des Muscons.

Alle Anteile von den Fraktionen 2—4 des vorhergehenden Abschnittes, die den gleichen Smp. aufweisen, wurden vereinigt. Sowohl in 10-proz. ätherischer Lösung, wie auch in 20-proz. Benzollösung sind die einzelnen Präparate optisch inaktiv (bestimmt im 10-cm Rohr). Beim

Umkrystallisieren aus Petroläther steigt der Smp. des Säuregemisches allmählich, ohne jedoch scharf zu werden. So liefert z. B. die bei ca. 58—62° schmelzende Säure (= 1,6 gr) bei weiterem dreimaligen Umkrystallisieren aus Petroläther nacheinander Präparate mit folgenden Smp.:

- 1mal: Sintert bei 61° und schmilzt bei 62—64°, 1,1 gr
- 2mal: Sintert bei 65° und schmilzt bei 67—68°, 0,75 gr
- 3mal: Sintert bei 68° und schmilzt bei 69—73°, 0,5 gr

Zur Orientierung über die Löslichkeit sei angeführt, dass für das Auflösen der 0,75 gr der Säure beim letzten Umkrystallisieren ca. 1 Liter Petroläther vom Sdp. 30—50° nötig waren.

Da durch fraktioniertes Krystallisieren keine Trennung des anscheinend vorhandenen Gemisches isomerer Säuren zu erzielen war, wurde nur das höchstschmelzende Präparat zur Charakterisierung analysiert.

4,120 mgr Subst. gaben 10,100 mgr CO₂ und 3,961 mgr H₂O

$C_{16}H_{30}O_4$	Ber. C 67,05	H 10,58%
	Gef. „ 66,88	„ 10,75%

Zusammenfassung:

1. Für den schon bekannten Geruchsträger des Moschus, das Muscon, wurde die Formel $C_{16}H_{30}O$ sichergestellt. Die Ketogruppe dieses gegen saure und alkalische Reagentien aussergewöhnlich beständigen monocyclischen Ketons bildet ein Ringglied, dem kein tertiäres Kohlenstoffatom benachbart ist.

2. Entsprechend der asymmetrischen Struktur der Musconmolekel bildet sich daraus beim Oxydieren mit Chromsäure ein Gemisch (wohl zweier) Dicarbonsäuren $C_{16}H_{30}O_4$. Als weitergehende Abbauprodukte wurde daneben isoliert die ganze Reihe der homologen Polymethylen-dicarbonsäuren mit gerader Kohlenstoffzahl, angefangen von der Bernsteinsäure bis zur Decan-1,10-dicarbonsäure.

3. Der Geruch des Muscons ist identisch mit dem des Cyclo-pentadecanons und der Methyl-derivate desselben.

4. Auf Grund der unter 1 und 2 angeführten Tatsachen kommen acht verschiedene Konstitutionsformeln für das Muscon in Betracht (I—VIII), die sich bei Berücksichtigung der unter 3. erwähnten Geruchsidentität auf drei reduzieren würden (I—III). Davon fällt noch eine (II) weg, da das Muscon-semicarbazon durch Beimengung des synthetischen γ -Methyl-cyclo-pentadecanon-semicarbazons eine Schmelzpunktsdepression erleidet; es bliebe so schliesslich für die Konstitution des Muscons die Wahl zwischen den Formeln eines β - oder δ -Methyl-cyclo-pentadecanons übrig.

Zürich, Chemisches Institut der Eidgen. Techn. Hochschule und
Genf, Laboratorium der Firma *M. Naef & Co.*

16. November 1925.

Reaktionsgeschwindigkeit und Konstitutionseinfluss bei der Benzoylierung einwertiger Phenole

von August L. Bernoulli und Alexander St. Goar.

(9. VII. 26.)

Laurent und *Gerhardt*¹⁾ waren die ersten, die Benzoylierungen eines Phenols vornahmen, indem sie durch direkte Einwirkung von Benzoylchlorid auf Phenol unter gelindem Erwärmen und unter Austritt von Chlorwasserstoff Benzoesäure-phenylester darstellten. Im Laufe der Zeit sind derartige Benzoylierungen von allen möglichen Phenolen ausgeführt worden, so dass es merkwürdig erscheint, dass auf diesem Gebiete bis jetzt fast keine messenden Arbeiten unternommen wurden. Es ist uns nur diejenige von *Bruner* und *Tolloczko*²⁾ bekannt, die die Benzoylierung von aliphatischen Alkoholen behandelt.

In der vorliegenden Arbeit beschränken wir uns auf einwertige Phenole.

Physikalisch-chemischer Teil.

Reaktionsgeschwindigkeit und Temperaturkoeffizient bei der Benzoylierung von Phenol.

mit äquimolekularen Mengen:

Um die Reaktion im homogenen System messend zu verfolgen, arbeiteten wir nach dem Vorbilde von *Laurent* und *Gerhardt*¹⁾, indem wir Benzoylchlorid ohne jede Verdünnung auf Phenol einwirken liessen und zwar für das Temperaturintervall von 25—95° in Abständen von je 10°. Da schon bei unseren Vorversuchen leicht zu erkennen war, dass auch bei der Einwirkung der unverdünnten Substanzen und ohne Zusatz eines Katalysators sich eine deutliche und messbare Gesetzmässigkeit im Reaktionsverlauf zeigte, stellten wir es uns als Aufgabe, diese Gesetzmässigkeit genauer zu verfolgen, das heisst reaktionskinetische Messungen in hochkonzentrierten Lösungen auszuführen, wobei die eine Komponente selbst, bei uns das Benzoylhalogenid, als Lösungsmittel diene, und im übrigen festzustellen, ob sich die Reaktionskonstanten auch in diesem Falle nach den üblichen reaktionskinetischen Gleichungen berechnen lassen, die ja streng genommen höchstens bis zu einer Konzentration von $\frac{1}{75}$ -n. gültig sein sollen³⁾.

¹⁾ C. r. **28**, 170 (1849); A. **75**, 75 (1850).

²⁾ Bull. intern. acad. Sci. Cracovie, Nov. 1899, 475; Z. physikal. Ch. **36**, 745 (1901).

³⁾ *Trautz* und *Vollmann*, Z. physikal. Ch. **64**, 88 (1908).

Ausserdem scheint noch keine reaktionskinetische Arbeit über hochkonzentrierte Lösungen publiziert worden zu sein, obwohl es eine bekannte Tatsache ist, dass die Lösungsmittel einen enormen Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit haben.

Bei den Messungen wurde mit einem elektrisch geheizten Thermostaten gearbeitet, dessen Wasserfüllung mit Paraffinöl bzw. Paraffin überschichtet war und dessen Temperatur durch einen Quecksilber-Toluol-Thermoregulator auf 0,1 bis 0,05° konstant gehalten wurde. Von dem Reaktionsgefäss im Thermostaten führte ein Rohr nach der aussen befindlichen Vorlage, das am äusseren Ende eine kugelförmige Erweiterung besass und mit seiner konisch erweiterten Öffnung eben die vorgelegte Lauge berührte, wodurch ein Zurücksteigen der Vorlageflüssigkeit in das Reaktionsgemisch verhindert wurde. Die verwendeten Jenaer Rundkolben sowie alle anderen Reaktions- und Messgeräte wurden zunächst mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure, sodann durch wiederholtes Ausblasen mit Wasserdampf gereinigt und die einzelnen Messungen einer Versuchsreihe folgendermassen ausgeführt:

In einem Jenaer Rundkolben von 50 cm³ Inhalt wurden 0,1 Mol. Phenol und 0,1 Mol. Benzoylchlorid gemischt. Da durch die Lösungswärme des Phenols im Benzoylchlorid das Reaktionsgemisch im Anfang stark abgekühlt wird, so ist keine Gefahr vorhanden, dass man von dem sich abspaltenden Chlorwasserstoff etwas verliert, da die Reaktion bei 5 oder 10° sehr träge verläuft. Man kann daher vor dem Verschliessen des Kolbens das Gemisch bei vorsichtigem und schnellem Arbeiten bequem auf die Temperatur des Thermostaten vorwärmen. Nun wurde das Ableitungsrohr, das einen paraffinierten Kork trägt, fest aufgesetzt und 195 cm³ 0,5-n. Natronlauge vorgelegt, deren Anfangstiter vorher bestimmt wurde, wonach also ihr Anfangsvolumen 200 cm³ beträgt. Die fortschreitende Neutralisation durch die abgespaltene Salzsäure wurde nun in bestimmten Zeitabständen gemessen und zwar so, dass jeweils 5 cm³ der vorgelegten Lauge mit 50 cm³ Wasser verdünnt und mit 0,1-n. Schwefelsäure unter Anwendung von Phenolphthalein als Indikator auf farblos zurücktitriert wurde, wobei also die zum Zurücktitrieren verbrauchte Schwefelsäure vom Anfangstiter subtrahiert dem abgespaltenen Chlorwasserstoff entspricht, oder die verbrauchten cm³ 0,1-n. Schwefelsäure geben die jeweilige Konzentration ($a-x$) an. Der Titer der Normallösungen bewegte sich stets zwischen 0,9990 und 1,0010 und wurde bei den Laugen mit reinstem Weinstein bestimmt.

Bei den höheren Temperaturen wurden Ableitungsrohr und Vorlage schon vor dem Vorwärmen eingeschaltet, wobei der Verschlusszapfen des Kolbens selbst ein kleines Thermometer trug, wodurch ein verlustloses Vorwärmen ermöglicht wurde. Da in diesen Fällen die Anfangsgeschwindigkeit der Reaktionen sehr gross ist, mussten die ersten Messungen jeder Versuchsreihe von zwei Personen ausgeführt werden, da andernfalls ein Einsaugen der vorgelegten Lauge in das Reaktionsgefäss nicht zu vermeiden war. Speziell bei den höheren Temperaturen konnte leicht festgestellt werden, dass die Reaktion auch ohne Gegenwart von Alkali oder anderen Katalysatoren praktisch vollständig verläuft, indem die Ausbeute an Phenylester 99% betrug.

Die grösste Anzahl paralleler Messungen machten wir bei 25°, bei welcher Temperatur wir auch feststellten, ob die erhaltenen Werte absolute oder nur relative seien. Da die Vorlagen offen sein müssen, um ungehindert pipettieren und das Eintauchen des Absorptionsrohres regulieren zu können, so war wohl zu kontrollieren, ob nicht das Kohlendioxyd der Luft oder im Laboratorium etwa vorhandene

Säuredämpfe einen Einfluss auf die vorgelegte Lauge haben. Wir überzeugten uns, dass nach 48-stündigem Stehenlassen 200 cm³ 0,5-n. Natronlauge in den von uns gewählten Vorlagen absolut keine Veränderung erlitten. Im übrigen wurde immer Sorge getragen, dass während den Messungen, die ja höchstens 12 Stunden dauerten, die Atmosphäre des Arbeitsraumes einwandfrei war. Ferner konnte man annehmen, dass vielleicht Chlorwasserstoff im Reaktionsgemisch gelöst bleibe. Zur Lösung dieser Frage stellten wir Messungen an, bei denen das Benzoylchlorid vorher mit Chlorwasserstoffgas gesättigt wurde, worauf wir es noch einige Stunden in einem grösseren, mit einem Uhrglas bedeckten Gefäss stehen liessen, um einer Übersättigung vorzubeugen und einen Druckausgleich herbeizuführen. Bei einer anderen Versuchsreihe leiteten wir 0,25 l. kohlendioxidfremde trockene Luft durch das Reaktionsgemisch hindurch, um den ev. zurückgehaltenen Chlorwasserstoff auszutreiben; bei beiden Methoden erhielten wir jedoch Werte, die so wenig von den vorherigen abwichen, dass man annehmen konnte, die gefundenen Werte seien absolute, was wir auch später durch eine Kontrollmethode mit direkter Titration bestätigen konnten. Diese Methode gründet sich auf die Tatsache, dass bei Anwendung von Methylorange als Indikator Benzoylchlorid sich in wässriger Lösung mit Natronlauge unter Bildung von Natriumchlorid und Benzoesäure titrieren lässt. Wir liessen aus praktischen Gründen diesmal nur je 0,01 Mol. Phenol und Benzoylchlorid aufeinander einwirken und verschlossen die Kolben mit einem Bunsenventil. Nach der gewünschten Zeit wurde der Kolben geöffnet, das darin enthaltene Chlorwasserstoffgas schnell durch Einblasen von trockener Luft vertrieben und das Reaktionsgemisch sofort mit 20 cm³ 0,5-n. Natronlauge versetzt, worauf zur Verseifung des noch unzersetzten Benzoylchlorids bis zum Verschwinden des typischen Geruches am Rückflusskühler gekocht wurde. Später titrierten wir mit 0,5-n. Schwefelsäure zurück unter Anwendung von Methylorange als Indikator. Dieser Umweg musste gewählt werden, da eine rasche Titration des Benzoylchlorids infolge seiner langsamen Zersetzung in wässriger Lösung nicht möglich ist, da es nur in der Masse titrierbar ist, wie durch die Zersetzung mit Wasser Chlorwasserstoff frei wird. In Acetonlösung ist es ebenfalls nur schlecht, in Benzollösung überhaupt nicht zu titrieren, da es mit letzterem nur unter Zusatz von Aluminiumchlorid eine Reaktion eingeht. In allen diesen Fällen, wo sich neben der Salzsäure auch Benzoesäure abspaltet, wird letztere bei Verwendung von Phenolphthalein mittitriert, während Methylorange, da gegen H-Ion weniger empfindlich, nur auf die stark dissoziierte Salzsäure reagiert. Obwohl die Titration mit Methylorange hier etwas schwierig ist, mussten wir es doch dem Phenolphthalein und alizarinsulfosauren Natrium vorziehen, da es bedeutend konstantere Werte lieferte. Die bei dieser Kontrollmethode erhaltenen Resultate ergaben in graphischer Darstellung eine normale

Kurve (Fig. 1) und die nach der Formel II. Ordnung berechneten Werte für k stimmen mit denen der HCl-Gas-Methode sehr gut überein:

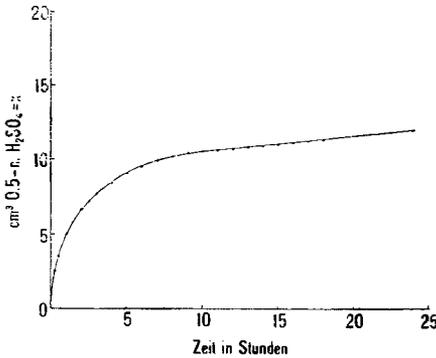


Fig. 1. Kontroll-Methode.

Mittel aus 20 Werten der Kontrollmethode: $k = 0,01176$.

Mittel aus 26 Werten der HCl-Gas-Methode: $k = 0,01170$.

Tabelle I.

HCl-Gas-Methode: 0,1 Mol. Phenol und 0,1 Mol. Benzoylchlorid bei 25°;
 Versuchsreihe III. $a = 25,00 \text{ cm}^3$. Versuchsreihe IV. $a = 25,10 \text{ cm}^3$.

t^h	$a-x$	x	k_{II}
0	25,00	0	—
0,25	23,35	1,75	0,01241
0,5	21,92	3,08	0,01244
1	19,10	5,90	0,01438
2	16,38	8,62	0,01300
3	14,68	10,32	0,01224
4	13,48	11,52	0,01174
5	12,59	12,41	0,01152
6	12,16	12,84	0,01100
7	11,55	13,45	0,01107
8	11,13	13,87	0,01108
9	10,70	14,30	0,01130
10	10,40	14,60	0,01169
11	10,10	14,90	0,01177
Mittel: $k = 0,01197$			

t^h	$a-x$	x	k_{II}
0	25,10	0	—
0,25	24,21	0,89	0,00619
0,5	22,90	2,20	0,00850
1	18,80	6,22	0,01534
2	16,35	8,75	0,01321
3	14,62	10,48	0,01248
4	13,45	11,65	0,01198
5	12,55	12,55	0,01175
6	12,11	12,99	0,01118
7	11,50	13,60	0,01125
8	11,07	14,03	0,01126
9	10,60	14,50	0,01156
10	10,30	14,80	0,01192
11	10,00	15,10	0,01200
Mittel: $k = 0,01143$.			

Mittel aus Versuch III und IV: $k = 0,01170$

berechnet nach der Formel: $k = \frac{x \varepsilon^2}{t(a-x)a}$ wobei: $\varepsilon = \frac{40}{40-n}$

Tabelle 2.

Kontroll-Methode: 0,01 Mol. Phenol und 0,01 Mol. Benzoylchlorid bei 25°;
 $a = 12,00 \text{ cm}^3$ 0,05-n. Säure. Versuchsreihe I.

t^n	x	$a-x$	$k\Pi$
0	0	12,00	—
0,25	2,60	9,40	0,01844
0,5	3,50	8,50	0,01372
1	5,00	7,00	0,01190
2	6,65	5,35	0,01036
2,5	7,20	4,80	0,01000
3	7,65	4,35	0,00977
4	8,40	3,60	0,00977
5	9,00	3,00	0,01000
6	9,50	2,50	0,01055
7	9,90	2,10	0,01122
8	10,20	1,80	0,01175
9	10,40	1,60	0,01162
10	10,50	1,50	0,01167
11	10,60	1,40	0,01147
12	10,70	1,30	0,01124
13	10,80	1,20	0,01135
14	10,90	1,10	0,01165
15	11,00	1,00	0,01222
16	11,10	0,90	0,01284
17	11,20	0,80	0,01372
Mittel: $k = 0,01176$			

berechnet nach der Formel: $k = \frac{1}{5t} \left(\frac{1}{a-x} - \frac{1}{a} \right)$

Mittel der HCl-Gas-Methode: $k = 0,01170$

Mittel der Kontroll-Methode: $k = 0,01176$.

Damit ist durch zwei voneinander unabhängige Methoden bewiesen, dass der sonst nur für Gase und verdünnte Lösungen aufgestellte Ansatz für die Reaktionsgeschwindigkeit: $\frac{dx}{dt} = k(a-x)^n$ hier auch für hoch-

konzentrierte Lösungen gilt.

Das bei der Kontrollmethode vom Phenol verbrauchte Alkali wurde, da ohne Einfluss auf unsere Messungen, vernachlässigt.

Um bei beiden Methoden Fehlerquellen nach Möglichkeit auszuschalten oder zu erkennen, untersuchten wir auch die Stabilität des Benzoesäure-phenylesters gegenüber verschiedenen Konzentrationen von Salzsäure und Natronlauge, wobei wir folgendermassen verfahren: 5 gr Phenylester vom Smp. 68—69°, von unseren Versuchen gewonnen und gereinigt, wurden in einem Becherglas genau abgewogen, mit 50 cm³ Salzsäure

oder Natronlauge versetzt, bei bedecktem Becherglas vorsichtig bis zum beginnenden Sieden erhitzt und 50 Stunden bei Zimmertemperatur stehen gelassen, abgenutscht, gewaschen, getrocknet, gewogen. Auf diese Weise kamen wir zu folgenden Resultaten:

Ester angewandt	behandelt mit 50 cm ³	Ester zurück- erhalten	angegriffen	
			gr	%
5,0006	HCl 0,1-n.	5,0010	0,0000	0,00
5,0019	HCl 2-n.	4,9883	0,0136	0,23
5,0004	HCl konz.	4,9359	0,0645	1,28
5,0045	NaOH 0,1-n.	4,9090	0,0955	1,82
5,0000	NaOH 0,5-n.	4,9000	0,1000	2,00
5,0116	NaOH 2-n.	4,8555	0,1561	2,88

Die Schwerlöslichkeit des Benzoesäure-phenylesters war schon *Laurent* und *Gerhardt*¹⁾ bekannt, die ihn als unlöslich auch in kochender Lauge bezeichnen, und es beruht ja gerade auf der Schwerlöslichkeit dieser Benzoylverbindungen die sogenannte *Schotten-Baumann'sche* Reaktion²⁾ zur Erkennung von NH₂-, NH-, und OH-Gruppen enthaltenden Verbindungen. Wie man aus obigen Zahlen ersieht, ist die Stabilität des Phenylesters bei den verschiedensten Verhältnissen sehr gross, also die ev. Gegenreaktion verhältnismässig schwach, was auch die diesbezüglichen Messungen von *Mc Combie* und *Scarborough*³⁾ in ihrer Arbeit über die Verseifungsgeschwindigkeit des Phenylbenzoats zeigen. Diese Autoren verseiften 0,05 bis 0,025 Mol. des Esters in alkoholischer Lösung mit 0,25-n. bis 0,125-n. Kalilauge bei 30° und bestimmten die Reaktion als bimolekular mit $k = 0,00429$. Wie wir oben zeigten, ist der Einfluss von Chlorwasserstoff noch viel geringer. Ausserdem tritt die Gegenreaktion bekanntlich erst im späteren Verlauf der Reaktion ein, was wir auch durch unsere Messungen von der 13. bis zur 25. Reaktionsstunde bestätigen konnten, indem sich hier für k ein kleinerer Wert ergab. Da die meisten der untersuchten Reaktionsgemische nach 8–12-stündiger Reaktionsdauer fest werden, so ist darin eine weitere Ursache dafür zu erblicken, dass bei längerem Verlauf die k -Werte weniger konstant sind.

Die Bestimmung der spez. Reaktionsgeschwindigkeit k bei verschiedenen Temperaturen ergab, wie normalerweise zu erwarten war, dass dieselbe mit steigender Temperatur zunimmt und zwar in dem Masse, dass sie bei 95° 53 mal so gross ist wie bei 25°. (Figur 2—4; Tabellen: 4—18.) Fig. 3 zeigt den Temperaturverlauf der Konzentration indem die Versuchstemperatur als Abscisse, die Konzentration, also $a-x$ nach jeweils gleicher Zeit, als Ordinate aufgetragen wurde. Man sieht, wie die Konzentration mit steigender Temperatur rasch fällt, die Reaktionsgeschwindigkeit demnach entsprechend ansteigt. In Fig. 4 sieht man die Abhängigkeit der spez. Reaktionsgeschwindigkeit von der Temperatur. Der Temperaturkoeffizient beträgt nach Tabelle 18 zwischen 25° und 95° im Mittel 1,78; die spez. Reaktionsgeschwindigkeit verdoppelt sich also ungefähr pro 10° Temperaturerhöhung.

¹⁾ loc. cit.

²⁾ B. **19**, 3218 (1885); **21**, 2744 (1888); **23**, 2962, 3430 (1890); **17**, 2545 (1884).

³⁾ Am. Soc. **105**, 1304 (1914); C. **1914** II, 472.

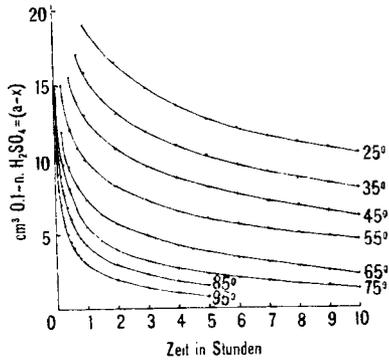


Fig. 2.

Benzoylierung von Phenol bei 25°—95°.

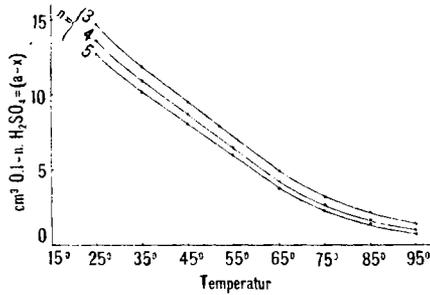


Fig. 3.

Temperaturverlauf der Konzentration bei der Benzoylierung von Phenol bei 25—95° nach *n* Stunden.

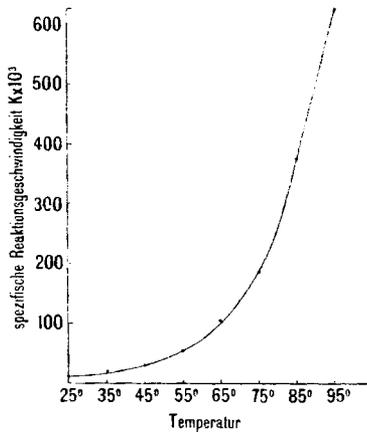


Fig. 4.

Temperaturverlauf der spez. Reaktionsgeschwindigkeit der Benzoylierung von Phenol bei 25—95°.

KONTROLL-METHODE.

Tabelle 3.

$x = \text{cm}^3$ 0,5-n. Schwefelsäure nur auf 0,05 cm^3 genau abgelesen.
0,01 M. Phenol und 0,01 M. Benzoylchlorid bei 25°. Parallelversuche.

t^{h}	x_1	x_2	x_3
0	0	0	0
$\frac{1}{4}$	2,60	2,60	2,50
$\frac{1}{2}$	3,50	3,50	3,40
1	5,00	4,80	5,00
2	6,65	6,80	6,65
$\frac{5}{2}$	7,20	7,30	7,20
3	7,65	7,50	7,65
4	8,40	8,40	8,35
5	9,00	9,00	9,00
6	9,50	9,50	9,40
7	9,90	9,95	9,90
8	10,20	10,20	10,30
9	10,40	10,40	10,40
10	10,50	10,50	10,50
11	10,60	10,60	10,60
12	10,70	10,70	10,70
13	10,80	10,80	10,85
14	10,90	10,95	10,90
15	11,00	10,90	11,10
16	11,10	11,10	11,10
17	11,20	11,20	11,20
18	11,30	11,35	11,30
24	12,00	12,00	12,00 $x = a$

Tabelle 4.

HCl-Gas-Methode: Parallelversuche von Phenol und Benzoylchlorid, je 0,1 Mol. bei 25°.

t^{h}	I $a-x$	II $a-x$	III $a-x$	IV $a-x$
0	25,00	25,10	25,00	25,10 = a
0,25			23,35	24,21
0,5			21,92	22,90
1	19,12	19,10	19,10	18,88
2	16,51	16,60	16,38	16,35
3	14,75	15,10	14,68	14,62
4	13,62	13,71	13,48	13,45
5	12,71	13,00	12,59	12,55
6	12,19	12,30	12,16	12,11
7	11,60	11,60	11,55	11,50
8	11,11	11,10	11,13	11,07
9	10,69	10,68	10,70	10,60
10	10,32	10,30	10,40	10,30
11	10,02	9,98	10,10	10,00

Tabelle 5.

V und VI unter Durchleiten von Luft;
VII und VIII mit HCl-gesättigtem Benzoylchlorid.

t^h	V $a-x$	VI $a-x$	VII $a-x$	VIII $a-x$
0	25,00	24,90	24,97	24,90 = a
0,25				
0,5	20,83			
1	18,25	16,82	18,60	19,53
2	15,18			
3		12,58	14,97	15,23
4	11,80	11,90	13,90	14,35
5	11,10	11,25	13,15	13,60
6	10,44	10,80		13,00
7	9,70		11,97	
8		9,98	11,10	12,27
9		9,60		11,89

Tabelle 6.

Versuchstemperatur 35°.

t^h	I $a-x$	II $a-x$	III $a-x$
0	25,01	24,94	25,00 = a
0,5	18,97		19,00
0,75	17,05		17,10
1	14,95	15,85	15,89
2	12,61	13,20	13,00
3	11,46	11,95	11,85
4	10,40	11,55	10,90
5	9,85	10,40	10,22
6	9,20	9,70	9,60
7	8,92	9,35	9,05
8	8,89	8,65	8,55
9	7,98		8,29
10	7,77		8,01
11		7,61	7,70
12		7,39	7,49

Tabelle 7.
Versuchstemperatur 45°

t^h	I $a-x$	II $a-x$	III $a-x$	IV $a-x$
0	24,99	24,95	24,98	25,00 = a
0,5	15,60	15,65		15,55
1			12,97	13,00
2	10,53	10,26	10,51	10,70
3	9,20	9,10	9,12	9,51
4	8,85	8,58		8,70
5	8,00	8,15	8,25	8,11
6	7,62	7,68		7,59
7	7,10	7,05	7,05	7,16
8	6,80	7,00	6,61	6,78
9			6,42	6,40
10			6,15	6,10

Tabelle 8.
Versuchstemperatur: Reihe I und II 55°.
Reihe III und IV 65°

t^h	I $a-x$	II $a-x$	III $a-x$	IV $a-x$
0	24,92	25,00	25,00	25,00 = a
0,25	14,60	15,01	11,88	11,88
0,5	11,95	12,01	9,50	9,60
0,75	10,65	10,75	8,22	8,22
1	9,80	9,90	7,35	7,30
1,5			6,40	6,28
2	8,10	8,21	5,79	5,70
3	7,18	7,25	4,91	
3,5			4,55	4,43
4	6,43	6,50	4,20	4,08
4,5			4,00	3,90
5	5,98	6,03	3,90	3,80
6	5,58	5,61	3,45	3,37
7	5,25	5,30	3,14	3,00
8	5,00	5,04	2,80	2,70
9	4,82	4,85	2,55	2,45
10	4,62	4,65	2,42	2,31

Tabelle 9.

Versuchstemperatur: Reihe I—III 75°.

Reihe IV—VI 85°.

t'	I $a-x$	II $a-x$	III $a-x$	IV $a-x$	V $a-x$	VI $a-x$
0	24,92	24,90	25,00	24,93	24,90	24,90 = a
3	16,58			20,13	14,67	14,80
6	13,77	12,90	13,91	11,02	10,93	11,20
12	11,03			9,00	8,95	8,90
18	9,55		9,60	7,70	7,65	7,59
24		8,80		6,84	6,77	6,81
30	8,01		8,01	6,05	6,10	6,00
36	7,37	7,65		5,25	5,45	5,50
42	6,78		6,75	5,05	5,06	5,09
48	6,47			4,73	4,76	4,76
54	5,58	5,75		4,41	4,30	4,50
60	5,23	5,51	5,50	4,20	4,05	4,31
90	4,40		4,50			
120	3,58	3,85	3,95	2,81	1,94	3,02
180		3,15	3,20	2,20	1,38	2,30
240		2,66	2,65	1,70		1,80
300		2,31	2,30	1,40		1,50
360		2,02	2,00			
420		1,84	1,80			
480		1,64	1,60			
540		1,42	1,45			
600		1,25	1,30			

Tabelle 10.

Versuchstemperatur 95°.

t'	I $a-x$	II $a-x$	III $a-x$	IV $a-x$
0	24,93	24,91	24,90	25,00 = a
2	15,40			
3			13,70	13,75
4	11,10	10,33		10,50
6	9,56	9,11	9,05	9,02
12	7,02	7,10	6,95	7,00
18	5,86	5,95	5,58	5,60
24	5,05	5,21	5,01	4,99
30	4,47	4,57	4,37	4,50
36	4,06	4,07	4,09	4,04
42	3,62	3,86	3,84	3,66
48	3,31	3,59	3,82	3,41
54	3,02	3,15	3,37	3,16
60	2,73	2,92	3,16	3,00
120		1,95	2,05	1,95
180		1,35	1,45	1,40
240	0,95			1,05
300	0,65			0,75

Zu den Tabellen der Parallelversuche ist noch zu bemerken, dass die $(a-x)$ -Werte im allgemeinen nur dann nach gleichen Zeiten übereinstimmen müssen, wenn die Titrationsen in gleichen Zeitabständen ausgeführt wurden, denn die vorgelegte Lauge vermindert sich bekanntlich nach jeder Titration um 5 cm^3 .

Tabelle 11.

HCl-Gas-Methode: Phenol und Benzoylchlorid bei 35° .
 $a = 25,00 \text{ cm}^3$; Versuchsreihe III.

t^h	$a-x$	x	k_{II}
0	25,00	0	—
0,5	19,00	6,00	0,05310
0,75	17,10	7,90	0,02726
1	15,89	9,11	0,02669
2	13,00	12,00	0,02278
3	11,85	13,15	0,01933
4	10,90	14,10	0,01790
5	10,22	14,78	0,01700
6	9,60	15,40	0,01671
7	9,05	15,95	0,01677
8	8,55	16,45	0,01710
9	8,29	16,71	0,01704
10	8,01	16,99	0,01769
11	7,70	17,30	0,01793
12	7,49	17,51	0,01844

Mittel: $k = 0,02184$.

Tabelle 12.

Versuchstemperatur: 45° $a = 25,00$
 Versuchsreihe IV.

t^h	$a-x$	x	k_{II}
0	25,00	0	—
0,5	15,55	9,45	0,05109
1	13,00	12,00	0,04086
2	10,70	14,30	0,03111
3	9,51	15,49	0,02680
4	8,70	16,30	0,02447
5	8,11	16,89	0,02306
6	7,59	17,41	0,02247
7	7,16	17,84	0,02225
8	6,78	18,22	0,02237
9	6,40	18,60	0,02296
10	6,10	18,90	0,02358

Mittel: $k = 0,02822$.

Tabelle 13.

Versuchstemperatur: 55° $a = 25,00 \text{ cm}^3$
 Versuchsreihe: II

t^h	$a-x$	x	k_{II}
0	25,00	0	—
0,25	15,01	9,99	0,11191
0,5	12,01	12,99	0,09574
0,75	10,75	14,25	0,08229
1	9,90	15,10	0,07357
2	8,21	16,79	0,05343
3	7,25	17,75	0,04518
4	6,50	18,50	0,04182
5	6,03	18,97	0,03932
6	5,61	19,39	0,03836
7	5,30	19,70	0,03776
8	5,04	19,96	0,03767
9	4,85	20,15	0,03844
10	4,65	20,35	0,03842

Mittel: $k = 0,05645$.

Tabelle 14.

Versuchstemperatur: 65° $a = 25,00 \text{ cm}^3$
 Versuchsreihe: IV.

t^h	$a-x$	x	k_{II}
0	25,00	0	—
0,25	11,88	13,12	0,18569
0,5	9,60	15,40	0,14200
0,75	8,22	16,78	0,12672
1	7,30	18,70	0,12644
1,5	6,28	19,72	0,10937
2	5,70	19,30	0,09372
3,5	4,43	20,57	0,07796
4	4,08	20,92	0,08011
4,5	3,90	21,10	0,08006
5	3,80	21,20	0,07897
6	3,37	21,63	0,08140
7	3,00	22,00	0,08724
8	2,70	22,30	0,09063
9	2,45	22,55	0,09682
10	2,31	22,69	0,10058

Mittel: $k = 0,10385$.

Tabelle 15.

Versuchstemperatur: 75°. $a = 25,00$.
Versuchsreihe: III.

t'	$a-x$	x	k_{II}
0	25,00	0	—
6	13,91	11,09	0,33514
18	9,60	15,40	0,23667
30	8,01	16,99	0,19752
42	6,75	18,25	0,19065
60	5,50	19,50	0,18531
90	4,50	20,50	0,16813
120	3,95	21,05	0,15659
180	3,20	21,80	0,14192
240	2,65	22,35	0,14042
300	2,30	22,70	0,14037
360	2,00	23,00	0,14586
420	1,80	23,20	0,15334
480	1,60	23,40	0,16049
540	1,45	23,55	0,24773
600	1,30	23,70	0,18668

Mittel: $k = 0,18579$.

Tabelle 16.

Versuchstemperatur: 85°. $a = 24,90$.
Versuchsreihe: VI.

t'	$a-x$	x	k_{II}
0	24,90	0	—
3	14,80	10,10	0,57604
6	11,20	13,70	0,54357
12	8,90	16,00	0,42020
18	7,59	17,31	0,37588
24	6,81	18,09	0,34837
30	6,00	18,90	0,35017
36	5,50	19,40	0,34687
42	5,09	19,81	0,34889
48	4,76	20,14	0,35363
54	4,50	20,40	0,35963
60	4,31	20,59	0,36501
120	3,02	21,88	0,30288
180	2,30	22,60	0,28871
240	1,80	23,10	0,30497
300	1,50	23,40	0,31325

Mittel: $k = 0,37187$

Tabelle 17.

Versuchstemperatur: 95°. $a = 25,00$. Versuchsreihe: IV

t'	$a-x$	x	k_{II}
0	25,00	0	—
3	13,75	11,25	0,68786
4	10,50	14,50	0,91682
6	9,02	15,98	0,82486
12	7,00	18,00	0,63463
18	5,60	19,40	0,60334
24	4,99	20,01	0,55500
30	4,50	20,50	0,53544
36	4,04	20,96	0,57585
42	3,66	21,34	0,54208
48	3,41	21,59	0,56280
54	3,16	21,84	0,58440
60	3,00	22,00	0,61070
120	1,95	23,05	0,51775
180	1,40	23,60	0,53198
240	1,05	23,95	0,58393
300	0,75	24,25	0,71852

Mittel: $k = 0,62412$.

Tabelle 18.

Temperaturkoeffizient: $\frac{k_{t+10}}{k_t}$

$\frac{k_{95}}{k_{85}} : 1,6783$	$\frac{k_{65}}{k_{55}} : 1,8897$	$\frac{k_{35}}{k_{25}} : 1,8781$
$\frac{k_{85}}{k_{75}} : 2,0015$	$\frac{k_{55}}{k_{45}} : 2,0003$	Mittel: 1,7820
$\frac{k_{75}}{k_{65}} : 1,7890$	$\frac{k_{45}}{k_{35}} : 1,2921$	

Die Berechnung der spezifischen Reaktionsgeschwindigkeit.

a) *Bei der Kontrollmethode:*

Die Anfangskonzentration a wurde empirisch bestimmt als Grenzwert von x nach 24 Stunden Reaktionsdauer. Für $a = 12,0 \text{ cm}^3$ 0,5-n. H_2SO_4 müssen wir $60,0 \text{ cm}^3$ 0,1-n. H_2SO_4 setzen, damit wir die gleiche Einheit bekommen wie bei der HCl-Gas-Methode. Nach dieser Umrechnung auf gleiche Einheit erhalten wir die folgenden Gleichungen:

$$k' = 5k = \frac{1}{t} \left(\frac{1}{a-x} - \frac{1}{a} \right); \quad \text{daraus folgt für } k \quad k = \frac{1}{5t} \left(\frac{1}{a-x} - \frac{1}{a} \right).$$

b) *Bei der HCl-Gas-Methode:*

Hier, wo das in der Vorlage absorbierte Chlorwasserstoffgas absorbiert wird, liegen die Verhältnisse ganz anders, da bei jeder Titration sich die Flüssigkeitsmenge der Vorlage um 5 cm^3 verringert. Da wir zu Anfang 200 cm^3 in der Vorlage haben, nehmen wir also jedesmal $\frac{1}{40}$ davon weg; um nun den wahren Wert von x zu erhalten,

brauchen wir demnach nur den bereits gefundenen Wert mit dem Faktor $\frac{40}{40-n}$ zu multiplizieren, wo n die Anzahl der Titrationsen angibt. Für die Bestimmung des Anfangstiters ist $n = 0$. Der Faktor $\frac{40}{40-n}$ sei ϵ genannt. Verwenden wir die Gleichung

für bimolekulare Reaktionen in folgender Form: $ak = \frac{x}{t(a-x)}$, so erhalten wir durch Multiplikation des x mit ϵ zunächst den Ausdruck: $ak = \frac{x \cdot \epsilon}{t(a-x\epsilon)}$, was für die Rechnung sehr unbequem wäre. Nun können wir aber anstatt x mit ϵ zu multiplizieren,

auch näherungsweise $a-x$ durch ϵ dividieren und erhalten dadurch: $ak = \frac{x\epsilon}{t(a-x)\epsilon}$,

wofür wir auch schreiben können:

$$ak = \frac{x\epsilon^2}{t(a-x)}; \quad \text{daraus folgt für } k: \quad k = \frac{x\epsilon^2}{t \cdot a(a-x)}$$

Die Benzoylierung des Phenols unter Anwendung von Phenol im Überschuss bei 25°.

Bei Einwirkung von 0,1 Mol. Benzoylchlorid auf 0,3 Mol. Phenol erfuhr die Reaktionsgeschwindigkeit bei 10-stündiger Reaktionsdauer

eine erhebliche Beschleunigung (Fig. 5, Tabelle 19). Die spez. Reaktionsgeschwindigkeit erhöht sich im Vergleich zu derjenigen des Verhältnisses 1 : 1 von $k = 0,01170$ auf $k = 0,02572$. (Tabelle 21.)

Die Werte für k wurden bei den Versuchen, wo eine der Komponenten im Überschuss angewandt wird, nach der Formel $k = \frac{x \varepsilon^2}{t a (a-x)}$ näherungsweise berechnet.

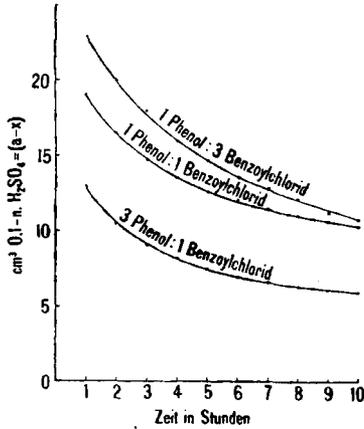


Fig. 5.

Benzoylierung von Phenol mit einer Komponente im Überschuss bei 25°.

Tabelle 19.

Parallelversuche von 0,1 Mol. Benzoylchlorid mit 0,3 Mol. Phenol bei 25°.

t ^h	I a-x	II a-x	III a-x
0	25,02	25,00	25,00 = a
1	13,00	13,50	12,40
2	9,90	10,50	9,70
3		9,11	
4		8,25	7,50
4,5	8,00		
5		7,61	7,10
6	7,42	7,00	6,78
7	7,10	6,70	6,60
8	6,85	6,35	6,40
9	6,56	6,15	6,27
10	6,35	6,00	6,10

Tabelle 20.

Parallelversuche von: 0,3 Mol. Benzoylchlorid mit 0,1 Mol. Phenol bei 25°.

t ^h	I a-x	II a-x	III a-x	IV a-x
0	25,00	25,00	25,00	25,00
1	22,90		23,80	24,10
2	20,00	20,10	21,42	21,95
3	17,25	17,20	18,08	18,65
4	15,16	15,15	15,95	16,80
5	14,10	14,15	14,69	14,80
6	13,19	13,20	13,65	12,98
7	12,47	12,50	12,90	12,40
8	11,75	11,80	12,20	11,85
9	11,07	11,10	11,20	11,20
10	10,42	10,50	10,80	10,50

Tabelle 21.

HCl-Gas-Methode: 0,3 Mol. Phenol und
0,1 Mol. Benzoylchlorid bei 25°.
Versuchsreihe: II. $a = 25,00$.

t^h	$a-x$	x	k_{II}
0	25,00	0	—
1	13,50	11,50	0,03581
2	10,50	14,50	0,03056
3	9,11	15,89	0,02707
4	8,25	16,75	0,02505
5	7,61	17,39	0,02388
6	7,00	18,00	0,02373
7	6,70	18,30	0,02293
8	6,35	18,65	0,02295
9	6,15	18,85	0,02268
10	6,00	19,00	0,02252

Mittel: $k = 0,02572$.

Tabelle 22.

0,1 Mol. Phenol und 0,3 Mol. Benzoyl-
chlorid bei 25°.
Versuchsreihe: I. $a = 25,00$.

t^h	$a-x$	x	k_{II}
0	25,00	0	—
1	22,90	2,10	0,00386
2	20,00	5,00	0,00553
3	17,25	7,75	0,00697
4	15,16	9,84	0,00801
5	14,10	10,90	0,00808
6	13,19	11,81	0,00826
7	12,47	12,53	0,00844
8	11,75	13,25	0,00861
9	11,07	13,93	0,00931
10	10,42	14,58	0,00995

Mittel: $k = 0,00770$.

Benzoylierung von Phenol mit Benzoylchlorid im Überschuss bei 25°.

Wir liessen 0,1 Mol. Phenol und 0,3 Mol. Benzoylchlorid miteinander in Reaktion treten und erhielten einen langsameren Reaktionsverlauf (Fig. 5, s. o., Tabelle 20). Die spez. Reaktionsgeschwindigkeit wurde von $k = 0,01170$ auf $k = 0,00770$ herabgedrückt. (Tabelle 22.)

Benzoylierung von Phenol bei Anwesenheit von Pyridin.

In der Technik werden die Benzoylierungen vielfach unter Zusatz von Pyridin ausgeführt, indem die Alkohole oder Phenole in 5 bis 10 Teilen Pyridin gelöst werden und nach Kühlung das Säurechlorid zutropft wird. Einmal wird das Pyridin seiner katalytischen Wirkung wegen gern benutzt und überdies ist es ein bequemes Mittel, um alkaliempfindliche Substanzen zu benzoylieren. Eine ganze Reihe von Autoren¹⁾ haben mit Säurechloriden Additionsverbindungen des Pyridins erhalten und man schreibt gerade diesen additionellen Verbindungen den vorteilhaften Einfluss zu, den die Anwesenheit des Pyridins bei Acylierungen durch Säurechloride ausübt. Wir überzeugten uns selbst, dass Pyridin schon beim Stehenlassen mit Benzoylchlorid ohne weiteres eine krystalline Masse bildet, die gegen Wasser noch beständiger scheint als Benzoylchlorid und aus der man durch Zusatz von Alkali das Pyridin wieder freimachen kann.

Um die für Messungen günstigsten Bedingungen zu finden, führten wir zunächst einige Handversuche aus. So lösten wir 0,1 Mol Phenol in 0,1 Mol Pyridin, kühlten die Lösung gut ab und setzten dann vorsichtig 0,1 Mol Benzoylchlorid zu, worauf jedoch

¹⁾ Meyer-Jacobsohn, Lehrbuch d. Org. Chem. II, 797 (1920).

trotz guter Kühlung die Temperatur sofort bis über 100° stieg und die Reaktion in kurzer Zeit beendet war, indem das ganze Gemisch vollständig erstarrte. Beim Schmelzen des entstandenen Esters trennte sich derselbe bei 130° vom Pyridin, während er bei ca. 65° fest wurde.

Eine für unsere Methode brauchbare Reaktionsgeschwindigkeit erhielten wir, wenn wir 0,1 Mol. Phenol in 0,01 Mol. Pyridin unter Kühlung lösten und dann 0,1 Mol. Benzoylchlorid zusetzten. Beim Zusatz des Säurechlorids trat Gelbfärbung ein, die bei 45° wieder verschwand, bei welcher Temperatur in unserer Konzentration auch erst eine messbare Reaktion begann. Hält man bei der Herstellung des Reaktionsgemisches obige Reihenfolge nicht ein, und gibt das Pyridin zum Phenol-Benzoylchloridgemisch zu, so tritt eine unerwünschte Temperaturerhöhung auf und die Reaktion setzt trotz Kühlung zu schnell ein.

Bei den von uns bei 45 und 75° angestellten Versuchen zeigte es sich nun, dass bei Konzentrationen von 1 Teil Benzoylchlorid und 0,1 Teil Pyridin letzteres einen verzögernden Einfluss auf den Reaktionsverlauf ausübt, während bei Anwendung gleicher Teile die Benzoylierung unter starker Wärmeentwicklung so rasch verläuft, dass sie schon innerhalb einer Minute beendet ist. (Figur 6, Tabelle 23.)

Das Pyridin nimmt natürlich einen Teil des abgespaltenen Chlorwasserstoffs auf. Durch Sättigung von Pyridin mit Chlorwasserstoffgas und nachheriger Titration der gebundenen Salzsäure überzeugten wir uns, dass 1 Mol Pyridin nicht mehr als 1 Mol. HCl aufnimmt. Bei unseren Messversuchen wird also 10% des Chlorwasserstoffs vom Pyridin absorbiert und zwar sind dies die ersten 10%, was dadurch festgestellt werden konnte, dass im Anfang der Reaktion überhaupt kein Chlorwasserstoff entweicht. Da wir nach der Bestimmung der Anfangskonzentration 195 cm³ Lauge in der Vorlage haben, so beträgt der der Messung entzogene Chlorwasserstoff pro Titration $\left(0,3647 \cdot \frac{5}{195}\right)$ gr

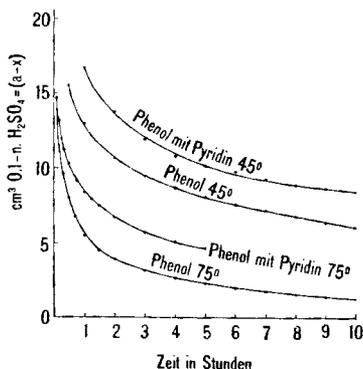


Fig. 6.

Benzoylierung bei Anwesenheit von Pyridin bei 45 und 75°.

oder in cm^3 0,1-n. : 2,56, welcher Wert in unseren Tabellen schon von dem durch Titration gefundenen $a-x$ substrahiert ist. Durch Anwendung von Pyridinhydrochlorid könnte man natürlich eventuell direkt zu denselben Werten gelangen.

Für die spez. Reaktionsgeschwindigkeit ergaben sich folgende Werte:

mit Pyridin bei 45° $k = 0,01590$

mit Pyridin bei 75° $k = 0,14717$

ohne Pyridin „ 45° $k = 0,02822$

ohne Pyridin „ 75° $k = 0,18579$

Siehe Tabellen 24 und 25.

Tabelle 23.

Parallelversuche von 0,1 Mol. Phenol und 0,1 Mol. Benzoylchlorid bei Anwesenheit von 0,01 Mol. } Pyridin bei 45° I—III
 „ „ 75° IV—V

t^h	I $a-x$	II $a-x$	III $a-x$	t'	IV $a-x$	V $a-x$
0	24,96	25,00	25,03	0	25,10	25,05
1	16,74	16,74	—	5	14,69	15,44
2	13,79	13,44	12,94	10	13,19	14,44
3	11,94	11,64	11,29	15	11,96	11,94
4	10,64	10,74	10,69	20	11,19	11,29
5	10,19	10,19	10,21	30	10,29	10,09
6	9,74	9,79	9,89	45	9,14	9,09
7	9,25	9,44	9,66	60	8,42	8,16
8	8,85	9,09	9,24	75	7,94	7,82
9	8,69	8,69	8,84	90	7,44	7,21
10	8,44	8,42	8,39	120	6,69	6,69
				180	5,69	5,74
				240	5,09	5,04
				300	4,69	4,64

Tabelle 24.

0,1 Mol. Phenol und 0,1 Mol. Benzoylchlorid bei Anwesenheit von 0,01 Mol. Pyridin. Versuchstemperatur: 25° .
 $a = 25,00$. Versuchsreihe: II.

t^h	$a-x$	x	k_{II}
0	25,00	0	—
1	16,74	8,26	0,02074
2	13,44	11,56	0,01904
3	11,64	13,36	0,01781
4	10,74	14,26	0,01638
5	10,19	14,81	0,01519
6	9,79	15,21	0,01434
7	9,44	15,56	0,01384
8	9,09	15,91	0,01367
9	8,69	16,31	0,01389
10	8,42	16,58	0,01400

Mittel: $k = 0,01590$.

Tabelle 25.

0,1 Mol. Phenol und 0,1 Mol. Benzoylchlorid bei Gegenwart von 0,01 Mol. Pyridin. Versuchstemperatur: 75° .
 $a = 25,10 \text{ cm}^3$. Versuchsreihe: IV.

t'	$a-x$	x	k_{II}
0	25,10	0	—
5	14,69	10,41	0,35747
10	13,19	11,91	0,22379
15	11,96	13,14	0,20380
20	11,19	13,91	0,18352
30	10,29	14,81	0,14638
45	9,14	15,96	0,12838
60	8,42	16,68	0,11596
75	7,94	17,16	0,10763
90	7,44	17,66	0,10496
120	6,69	18,41	0,09746
180	5,69	19,41	0,08619
240	5,09	20,01	0,08152
300	4,69	20,41	0,07611

Mittel: $k = 0,14717$.

e) *Der Einfluss des Halogens im Säurehalogenid. Benzoylierung des Phenols mit Benzoylbromid.*

In der Folge erschien es uns lohnend, den Einfluss des Halogens im Säurechlorid zu studieren. Wir gingen zunächst zum Benzoylbromid über, indem wir die Benzoylierung des Phenols in der gewohnten Weise bei 25° ausführten und zwar mit Benzoylbromid. Dabei zeigte sich, dass die Halogene mit steigendem Atomgewicht die Reaktionsgeschwindigkeit beschleunigen, was im vorliegenden Falle sehr deutlich zu erkennen ist. Bei diesen Versuchen muss man sehr vorsichtig sein, dass beim Nachlassen der Reaktion die vorgelegte Lauge nicht in das Reaktionsgefäß gezogen wird.

Dass der Eintritt des Broms die Reaktion beschleunigt, kann man schon an Handversuchen leicht feststellen. Während Benzoylchlorid sich mit Wasser nur sehr langsam zersetzt und auch mit Alkohol nicht stark reagiert, findet beim Schütteln von Benzoylbromid mit Wasser starke Erwärmung und rasche Zersetzung unter Bromwasserstoff- und Brom-Abscheidung statt, während der Alkohol bei der eintretenden Reaktion ohne weiteres zum Sieden kommt.

Benzoylierung des Phenols mit Benzoyljodid.

Da Benzoyljodid im Handel nicht zu haben war, waren wir gezwungen, es selbst darzustellen, um den systematisch wichtigen Vergleich zwischen Cl, Br und J als Substituenten zu erhalten. Die Darstellung erfolgte nach der Vorschrift von *Staudinger* und *Anthes*¹⁾, nach unseren Erfahrungen der besten für dieses Präparat. Wie die anderen Benzoylhalogene, so ist auch das Jodid in Wasser unlöslich und zersetzt sich schnell unter Jodwasserstoff- und Jod-Abscheidung, während es den Alkohol stark erwärmt. Es war also hier in den Handversuchen bei der Zersetzung mit Alkohol keine Steigerung der Reaktionsfähigkeit gegenüber dem Bromid zu erkennen, hingegen bei der Zersetzung mit Wasser unverkennbar.

Die definitiven Messversuche wurden wie beim Chlorid und Bromid mit 0,1 Mol. Phenol und 0,1 Mol. Benzoyljodid ausgeführt und ergaben bei der gleichen Temperatur von 25° eine deutliche Beschleunigung gegenüber Bromid und Chlorid, deren Verhältnis etwas geringer ist, als dasjenige der Halogenatomgewichte. Es ist immerhin anzunehmen, dass die spez. Reaktionsgeschwindigkeit im Verhältnis der Halogenatomgewichte steigt; wenn wir die genauen Zahlen nur mit einer gewissen Annäherung erreichten, so rührt das daher, dass die Messungen mit dem Bromid und Jodid ziemlich schwer auszuführen waren, weil fast immer autokatalytische Beschleunigungen den normalen Reaktionsverlauf störten. Wir konnten infolgedessen in diesen Fällen nur die besten Werte aus verschiedenen Versuchsreihen zusammenstellen. (Fig. 7. Tabellen 26 und 27.)

¹⁾ B. 46, 1423 (1913).

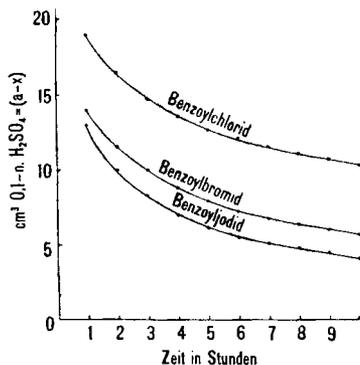


Fig. 7. Der Einfluss des Halogens im Säurehalogenid bei 25°.

Die Befürchtung, dass sich ein Teil des abgespaltenen Jodwasserstoffs zersetze, bestätigte sich nicht und so konnte auch in diesem Falle die Messung auf Grund der Titration des entweichenden Halogenwasserstoffs erfolgen. Auch die Reinheit des entstandenen Esters bewies, dass keine Jodabscheidung stattgefunden hatte; der Ester war wohl schwach gelblich, jedoch war es unmöglich, die diese Gelbfärbung verursachende Jodmenge zu bestimmen, so dass man sie als Spuren bezeichnen muss.

Verhältnis der Halogenatomgewichte: Cl : Br : J = 1,00 : 2,25 : 3,58

Verhältnis der spez. Reaktionsgeschwindigkeit von Benzoyl-Chlorid, -Bromid und -Jodid: 1,00 : 2,08 : 2,87.

Demnach wächst die Reaktionsgeschwindigkeit annähernd proportional mit dem Atomgewicht des eingeführten Halogens.

Tabelle 26.

0,1 Mol. Phenol und 0,1 Mol. Benzoylbromid bei 25°. $a = 25,00 \text{ cm}^3$.

t^h	$a-x$	x	k_{II}
0	25,00	0	—
1	14,00	11,00	0,03303
2	11,55	13,45	0,02577
3	10,00	15,00	0,02328
4	8,81	16,19	0,02268
5	7,92	17,08	0,02254
6	7,25	17,75	0,02259
7	6,77	18,33	0,02273
8	6,37	18,63	0,02285
9	6,02	18,98	0,02333
10	5,70	19,30	0,02408

Mittel: $k = 0,02429$.

Tabelle 27.

0,1 Mol. Phenol und 0,1 Mol. Benzoyljodid bei 25°. $a = 25,00 \text{ cm}^3$.

t^h	$a-x$	x	k_{II}
0	25,00	0	—
1	13,00	12,00	0,03880
2	10,00	15,00	0,03320
3	8,28	16,72	0,03134
4	7,02	17,98	0,03161
5	6,15	18,85	0,03203
6	5,50	19,50	0,03271
7	5,10	19,90	0,03276
8	4,83	20,17	0,03262
9	4,48	20,52	0,03389
10	4,10	20,90	0,03625

Mittel: $k = 0,03352$.

Benzoylchlorid: $k = 0,01170$. Benzoylbromid: $k = 0,02429$. Benzoyljodid: $k = 0,03352$.

Der Einfluss von Substituenten im Benzoylchlorid.

Zum Studium der Wirkung von Substituenten im Benzoylchlorid wählten wir die beiden im Handel vorrätigen Nitroverbindungen: m- und p-Nitrobenzoylchlorid. Die o-Verbindung ist bei Temperaturerhöhung ein etwas explosionsgefährlicher Körper, soll sich aber nach der Vorschrift von *Mavrojanis*¹⁾ gut darstellen lassen: ob in genügender Reinheit, bleibe dahingestellt. Nur die reinsten krystallisierten Produkte liefern mit Phenol eine Lösung, während weniger reine Produkte sich nur teilweise lösen und deshalb für eine Messung im homogenen System unbrauchbar sind.

Die ersten orientierenden Versuche stellten wir bei 45° mit je 0,1 Mol. an, mussten aber bald konstatieren, dass diese Temperatur für unsere Methode viel zu niedrig war, indem aus der m- wie der p-Verbindung nach 72 Stunden Reaktionsdauer nur ca. 10% des gesamten Chlorwasserstoffs abgespalten wurde. Die Temperatur von 95° war eben noch genügend, um in günstiger Weise den Reaktionsverlauf messend zu verfolgen. Für die o-Verbindung wäre voraussichtlich noch eine höhere Temperatur nötig, so dass die Möglichkeit einer Messung sehr in Frage gestellt ist.

Schon die Tatsache, dass bei 45° die Geschwindigkeit der Reaktion nach unserer Methode unmessbar war, wies darauf hin, dass der Eintritt der Nitrogruppe in das Benzoylchlorid ziemlich verzögern muss, was die titrimetrische Bestimmung und Berechnung des *k*-Werts bei 95° auch bestätigte. Ausserdem zeigte sich, dass zwischen der m- und p-Verbindung kein Unterschied besteht (Figur 8, Tabelle 28 bis 30).

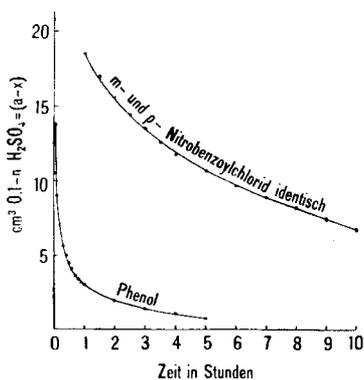


Fig. 8.

Benzoylierung von Phenol mit Nitrobenzoylchlorid bei 95°

¹⁾ C. r. **132**, 1055 (1901).

Tabelle 28.

Parallelversuche: 0,1 Mol. Nitrobenzoylchlorid und 0,1 Mol. Phenol bei 95°. Versuchsreihe I und II: m-Nitrobenzoylchlorid. Versuchsreihe III und IV: p-Nitrobenzoylchlorid.

t^h	I $a-x$	II $a-x$	III $a-x$	IV $a-x$
0	25,05	25,05	25,05	25,05 = a
1	18,35	18,25	18,50	18,95
1,5	16,93	16,90	17,02	17,50
2	15,58	15,60	15,53	15,95
2,5	14,50	14,45	14,50	14,77
3	13,40	13,50	13,47	13,70
3,5	12,51	12,65	12,56	12,80
4	11,85	11,75	11,76	12,05
5	10,57	10,68	10,74	10,80
6	9,73	9,70	9,72	9,85
7	8,70	8,90	8,93	8,95
8	8,00	8,20	8,22	8,12
9	7,20	7,42	7,50	7,45
10	6,71	6,81	6,76	6,71

Tabelle 29.

0,1 Mol. Phenol und 0,1 Mol. m-Nitrobenzoylchlorid bei 95°. Versuchsreihe: I.
 $a = 25,05 \text{ cm}^3$.

t^h	$a-x$	x	k_{II}
0	25,05	0	—
1	18,35	6,70	0,01532
1,5	16,93	8,12	0,01412
2	15,58	9,47	0,01412
2,5	14,50	10,55	0,01434
3	13,40	11,65	0,01511
3,5	12,51	12,54	0,01582
4	11,85	13,20	0,01633
5	10,57	14,92	0,01761
6	9,73	15,32	0,01744
7	8,70	16,35	0,01904
8	8,00	17,05	0,02023
9	7,20	17,85	0,02289
10	6,71	18,34	0,02395

Mittel: $k = 0,01741$.

Tabelle 30.

0,1 Mol. Phenol und 0,1 Mol. p-Nitrobenzoylchlorid bei 95°. Versuchsreihe: III.
 $a = 25,05 \text{ cm}^3$.

t^h	$a-x$	x	k_{II}
0	25,05	0	—
1	18,50	6,55	0,01485
1,5	17,02	8,03	0,01389
2	15,53	9,52	0,01427
2,5	14,50	10,55	0,01434
3	13,47	11,58	0,01494
3,5	12,56	12,49	0,01570
4	11,76	13,29	0,01657
5	10,74	14,31	0,01662
6	9,72	15,33	0,01747
7	8,93	16,12	0,01830
8	8,22	16,83	0,01944
9	7,50	17,55	0,02161
10	6,76	18,29	0,02371

Mittel: $k = 0,01706$.

Benzoylchlorid: $k = 0,62412$.
 m-Nitrobenzoylchlorid: $k = 0,01741$.
 p-Nitrobenzoylchlorid: $k = 0,01706$.

Reaktionsgeschwindigkeit und Konstitutionseinfluss bei der Benzoylierung substituierter Phenole mit anorganischen und organischen Substituenten.

Nachdem wir im I. Teil unserer Arbeit am Phenol die Richtigkeit unserer Messmethode durch eine Kontrollmethode bestätigt haben, nahmen wir uns nun vor, in derselben Weise bei geeigneten Temperaturen, meist 25°, substituierte Phenole zu untersuchen, um den Einfluss der Substituenten selbst, sowie denjenigen der Konstitution, speziell der Stellungsisomerie, zu bestimmen.

Die Benzoylierung der Kresole.

Wir gingen zunächst zu den drei Kresolen über, von denen wir in gewohnter Weise je 0,1 Mol. mit 0,1 Mol Benzoylchlorid reagieren liessen. Dabei zeigte sich, dass der Eintritt der Methylgruppe die Reaktion verlangsamt. Wie die graphische Darstellung in Fig. 9

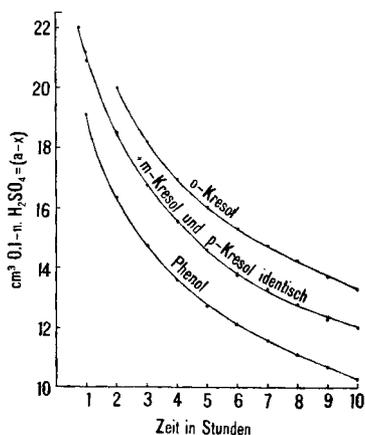


Fig. 9.

Benzoylierung der Kresole bei 25°.

und die Werte der Tabellen 31 bis 34 erkennen lassen, ist die Verzögerung in der o-Stellung am stärksten, während m- und p-Kresol wohl noch schwächer als Phenol, aber untereinander identisch sind, d. h. den gleichen Wert für *k* besitzen. Dass der Eintritt von Alkylgruppen die Reaktionsgeschwindigkeit bremst, wurde schon von *Bernoulli* und *Wege*¹⁾ an der Malonsäure festgestellt. Was den Einfluss der Stellungsisomerie auf die Reaktionsgeschwindigkeit anbetrifft, so gilt im allgemeinen, dass je näher die substituierte Stelle der OH-Gruppe liegt, umso stärker ihr Einfluss ist, so dass also das o-Kresol am stabilsten sein sollte, was durch unsere Versuche bestätigt wird.

¹⁾ Helv. 2, 511 (1919).

Tabelle 31.

0,1 Mol. Kresol und 0,1 Mol. Benzoylchlorid bei 25°.

Parallelversuche.

o-Kresol: I—III m-Kresol: IV—VI p-Kresol: VII—IX

t^h	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX
$a-x$									
0	25,00	25,00	25,00	25,01	25,00	25,00	24,98	25,01	25,00 = a
0,75							22,00		
1				20,60	21,19		20,89	22,41	
2	20,21	20,00	20,02	18,20	18,40	18,40	18,10	19,08	18,50
3	18,12	18,20	18,16			16,72	16,79	16,64	16,75
4	16,95	16,75	17,00	15,30	15,60	15,51	15,64		15,54
5	15,97	16,05	16,00	14,61		14,56	14,75	14,66	14,60
6	15,30	15,30	15,35	13,84	13,86	13,85		13,53	13,77
7	14,84	14,73	14,76	13,20	13,37	13,27	13,98		13,29
8	14,40	14,26	14,27	12,75	12,85	12,81	13,43	12,80	12,78
9	13,77	13,70	13,75	12,35	12,55	12,40	13,00	12,34	12,30
10	13,40	13,31	13,23	12,00		12,02	12,48		12,05
11	12,80	12,90	12,95						
12	12,50	12,55	12,56						

Tabelle 32.

0,1 Mol. o-Kresol und 0,1 Mol. Benzoylchlorid bei 25°. Versuchsreihe: II.

$a = 25,00 \text{ cm}^3$.

t^h	$a-x$	x	k_{II}
0	25,00	0	—
2	20,00	5,00	0,00526
3	18,20	6,80	0,00551
4	16,75	8,25	0,00573
5	16,05	8,95	0,00551
6	15,30	9,70	0,00552
7	14,73	10,23	0,00549
8	14,26	10,74	0,00553
9	13,70	11,30	0,00573
10	13,31	11,69	0,00585
11	12,90	12,10	0,00606
12	12,55	12,45	0,00629

Mittel: $k = 0,00568$.

Tabelle 33.

0,1 Mol. m-Kresol und 0,1 Mol. Benzoylchlorid bei 25°. Versuchsreihe: VI.

$a = 25,00 \text{ cm}^3$.

t^h	$a-x$	x	k_{II}
0	25,00	0	—
2	18,40	6,60	0,00754
3	16,72	8,23	0,00731
4	15,51	9,49	0,00712
5	14,56	10,44	0,00708
6	13,85	11,15	0,00701
7	13,27	11,73	0,00699
8	12,81	12,19	0,00699
9	12,40	12,60	0,00706
10	12,02	12,98	0,00719

Mittel: $k = 0,00714$.

Tabelle 34.

0,1 Mol. p-Kresol und 0,1 Mol. Benzoylchlorid bei 25°. Versuchsreihe: IX.
 $a = 25,00 \text{ cm}^3$.

t^h	$a-x$	x	k_{II}
0	25,00	0	—
2	18,50	6,50	0,00739
3	16,75	8,25	0,00727
4	15,54	9,46	0,00709
5	14,60	10,40	0,00703
6	13,77	11,23	0,00710
7	13,29	11,71	0,00697
8	12,78	12,22	0,00702
9	12,30	12,70	0,00717
10	12,05	12,95	0,00716
Mittel: $k = 0,00713$.			

Phenol: $k = 0,01170$.

o-Kresol: $k = 0,00568$. m-Kresol: $k = 0,00714$ p-Kresol: $k = 0,00713$.

Die Benzoylierung von Halogenphenolen.

Durch die an den drei Monochlorphenolen unter gleichen Bedingungen vorgenommenen Messungen konnten wir feststellen, dass der Substituent Cl je nach seiner Stellung die Reaktionsgeschwindigkeit in verschiedener Richtung beeinflusst. Wie aus Fig. 10 und den Tabellen 35 bis 38 zu sehen ist, wirkt der Substituent in der o-Stellung wieder am meisten verzögernd, während er in m-Stellung gar keinen Einfluss hat. In p-Stellung ist die Wirkung gerade eine entgegengesetzte: die Reaktion wird stark beschleunigt oder mit anderen Worten: die p-Verbindung ist am wenigsten stabil.

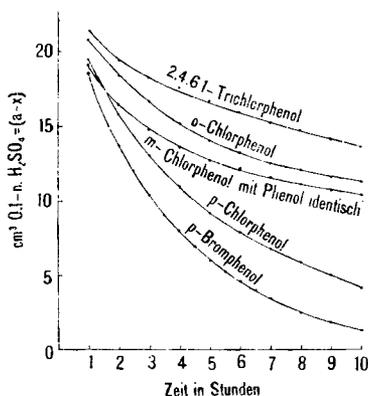


Fig. 10.

Benzoylierung von Halogenphenolen bei 25°

Tabelle 35.

0,1 Mol. Chlorphenol und 0,1 Mol. Benzoylchlorid bei 25°. Parallelversuche.
o-Chlorphenol: I—III. m-Chlorphenol: IV—V. p-Chlorphenol: VI—VIII.

t^h	I $a-x$	II $a-x$	III $a-x$	IV $a-x$	V $a-x$	VI $a-x$	VII $a-x$	VIII $a-x$
0	24,91	24,90	25,00	24,91	24,91	25,00	25,00	25,00
1	20,90	19,52	20,81	20,01	18,90	19,30	19,50	19,50
2	18,34	18,19	18,40	16,48	16,45	15,95	15,78	16,01
3	17,02	16,77	16,71	14,74	14,80	12,55	13,00	12,94
4			15,22	13,26	13,54	10,25	11,00	11,00
5	14,00	14,10	14,07	12,60	12,70	8,70	9,20	9,18
6	13,20	13,35	13,25	12,10	12,15	7,45	7,90	7,85
7	12,50	12,62	12,55	11,62	11,59	6,35	6,80	6,80
8	12,04	12,00	12,05	11,14	11,09	5,45	5,90	5,85
9	11,60	11,50	11,59	10,65	10,69	4,60	5,00	4,90
10	11,11	11,21	11,24	10,32	10,41	3,86	4,20	4,15
11						3,10	3,45	3,40

Tabelle 36.

0,1 Mol. o-Chlorphenol und 0,1 Mol. Benzoylchlorid bei 25°. Versuchsreihe: III. $a = 25,00 \text{ cm}^2$.

t^h	$a-x$	x	k_{II}
0	25,00	0	—
1	20,81	4,19	0,00846
2	18,40	6,60	0,00794
3	16,71	8,29	0,00770
4	15,22	9,78	0,00793
5	14,07	10,93	0,00812
6	13,25	11,75	0,00818
7	12,55	12,45	0,00833
8	12,05	12,95	0,00840
9	11,59	13,41	0,00856
10	11,24	13,76	0,00871

Mittel: $k = 0,00823$.

Tabelle 37.

0,1 Mol. m-Chlorphenol und 0,1 Mol. Benzoylchlorid bei 25°. Versuchsreihe: V. $a = 24,91 \text{ cm}^2$.

t^h	$a-x$	x	k_{II}
0	24,91	0	—
1	18,90	6,01	0,01339
2	16,45	8,46	0,01116
3	14,80	10,11	0,01062
4	13,54	11,37	0,01040
5	12,70	12,21	0,01008
6	12,15	12,76	0,00974
7	11,59	13,32	0,00968
8	11,09	13,82	0,00977
9	10,69	14,22	0,00989
10	10,41	14,50	0,00994

Mittel: $k = 0,01047$.

Tabelle 38.

0,1 Mol. p-Chlorphenol und 0,1 Mol. Benzoylchlorid bei 25°. Versuchsreihe: VII. $a = 25,00 \text{ cm}^2$.

t^h	$a-x$	x	k_{II}
0	25,00	0	—
1	19,50	5,50	0,01186
2	15,78	9,22	0,01291
3	13,00	12,00	0,01433
4	11,00	14,00	0,01570
5	9,20	15,80	0,01795
6	7,90	17,10	0,01997

Mittel: $k = 0,01545$

Phenol: $k = 0,01170$.

o-Chlorphenol: $k = 0,00823$. m-Chlorphenol: $k = 0,01047$ p-Chlorphenol: $k = 0,01545$.

Eine Untersuchung des p-Bromphenols bei gleicher Temperatur bestätigte eine schon in früheren Arbeiten¹⁾ des Institutes gemachte Erfahrung, dass bei Halogenverbindungen die spez. Reaktionsgeschwindigkeit im Verhältnis der Halogenatomgewichte zunimmt. Es sei an dieser Stelle auf unsere Messungen am Benzoylchlorid, -bromid und -jodid zurückverwiesen (Fig. 5, Tabelle 19 und 20). Fig. 10 und die Tabellen 39 und 42 zeigen, dass p-Bromphenol sich beim Benzoylieren als weniger stabil erweist, als die entsprechende Chlorverbindung.

Verhältnis Cl : Br = 1,00 : 2,25

K des p-Chlorphenols: K des p-Bromphenols = 1,00 : 1,66

Die Benzoylierung des 2,4,6-Trichlorphenols nahmen wir bei 25 und 85° vor. Dieser in seiner Struktur symmetrische Körper wies eine ungleich grössere Stabilität auf als die übrigen untersuchten Halogenphenole. Wie aus Fig. 10 und Tabellen 39 bis 41 ersichtlich ist, setzt die Gegenwart von 3 Chloratomen die spez. Reaktionsgeschwindigkeit bedeutend herab; es mag dies einerseits eine Folge der symmetrischen Struktur, der sogenannten Kreiselsymmetrie sein, kann aber gleichzeitig durch die Einführung eines zweiten und dritten gleichen Substituenten, in unserem Falle Cl, erklärt werden, eine weitere Bestätigung früherer Resultate²⁾ unseres Instituts.

Tabelle 39.

0,1 Mol. 2,4,6-Trichlorphenol und 0,1 Mol. Benzoylchlorid bei 85°: Reihe I—II.
0,1 Mol. p-Bromphenol und 0,1 Mol. Benzoylchlorid bei 25°: III—IV.

<i>t</i> ^h	I <i>a-x</i>	II <i>a-x</i>	III <i>a-x</i>	IV <i>a-x</i>
0	25,05	25,00	25,05	25,05
1	18,35	19,00	18,41	18,55
2	16,60	16,75	13,75	13,70
2,5			12,05	12,00
3	15,25	15,25	10,50	10,40
3,5			9,08	9,12
4	14,05	14,00	7,95	8,00
4,5			6,85	6,95
5	13,00	13,08	5,90	6,00
5,5			5,35	5,25
6	12,24	12,29	4,50	4,61
6,5			3,91	4,00
7	11,60	11,65	3,29	3,45
8	11,05	10,95	2,43	2,50
9	10,30	10,34	1,74	1,86
10	9,65	9,71	1,20	1,30

¹⁾ Photolyse von Halogenalkylen, Diss. *H. Schneider*, Basel 1924.

²⁾ *F. Bürki*, *Helv.* **1**, 249 (1918); *Bernoulli* und *Wege*, *loc. cit.*

Tabelle 40.

0,1 Mol. 2,4,6-Trichlorphenol-1 und
0,1 Mol. Benzoylchlorid bei 25°.
 $a = 25,05 \text{ cm}^3$.

t^h	$a-x$	x	k_{II}
0	25,05	0	—
1	21,30	3,75	0,00739
2	19,41	5,64	0,00642
3	18,27	6,78	0,00575
4	17,60	7,45	0,00521
5	16,70	8,35	0,00521
6	15,90	9,15	0,00530
7	15,25	9,80	0,00538
8	14,70	10,35	0,00549
9	14,10	10,95	0,00574
10	13,55	11,50	0,00602

Mittel: $k = 0,00579$.

Phenol bei 25°: $k = 0,01170$.
Trichlorphenol bei 25°: $k = 0,00579$.
p-Bromphenol bei 25°: $k = 0,02567$.

Tabelle 41.

0,1 Mol. 2,4,6-Trichlorphenol-1 und
0,1 Mol. Benzoylchlorid bei 85°.
Versuchsreihe: II. $a = 25,00 \text{ cm}^3$.

t^h	$a-x$	x	k_{II}
0	25,00	0	—
1	19,00	6,00	0,01328
2	16,75	8,25	0,01090
3	15,25	9,75	0,00992
4	14,00	11,00	0,00970
5	13,08	11,92	0,00952
6	12,29	12,71	0,00954
7	11,65	13,65	0,00984
8	10,95	14,05	0,01002
9	10,34	14,66	0,01049
10	9,71	15,29	0,01120

Mittel: $k = 0,01044$.

Phenol bei 85°: $k = 0,37187$.
Trichlorphenol bei 85°: $k = 0,01044$.

Tabelle 42.

0,1 Mol. p-Bromphenol und 0,1 Mol. Benzoylchlorid bei 25°.
Versuchsreihe: IV. $a = 25,05 \text{ cm}^3$.

t^h	$a-x$	x	k_{II}
0	25,05	0	—
1	18,55	6,50	0,01470
2	13,70	11,35	0,01830
2,5	12,00	13,05	0,02021
3	10,40	14,65	0,02313
3,5	9,12	15,93	0,02602
4	8,00	17,05	0,02944
4,5	6,95	18,10	0,03094
5	6,00	19,05	0,03961

Mittel $k = 0,02567$

Die Benzoylierung der Mononitrophenole.

Die drei Nitrophenole konnten wir nicht bei der allgemeinen Vergleichstemperatur von 25° messen, da alle drei Isomere bei dieser Temperatur im Benzoylchlorid zu wenig löslich sind. Die Versuche mit der o-Verbindung führten wir bei 45° aus, wo die Reaktion mit mässiger Geschwindigkeit verläuft. Für m- und p-Nitrophenol musste die Versuchstemperatur auf 75° erhöht und ein Überschuss an Benzoyl-

chlorid angewandt werden, um eine Lösung zu erhalten; erstgenannte Verbindung wurde mit 3, letztere mit 4 Teilen Benzoylchlorid benzoyliert. Die Phenole spielen bei Benzoylierungen die Rolle von Alkoholen, behalten aber, wie aus unseren Resultaten bei den Kresolen und Halogenphenolen hervorgeht, ihren Charakter als Pseudosäuren bei, da Halogen- und Nitrogruppen negativierend wirken, allerdings mit Ausnahme der o-ständigen. Fig. 11 und die Tabellen 43 bis 46 veranschaulichen die Wirkung der Nitrogruppe in den drei Stellungen. Während ihr Eintritt in o-Stellung etwas bremsend auf die Reaktionsgeschwindigkeit wirkt, ruft sie in m- und p-Stellung eine Beschleunigung hervor, und zwar trotz des Überschusses an Benzoylchlorid, der, wie beim Phenol gezeigt wurde, an und für sich k herabdrückt.

Tabelle 43.

Die Parallelversuche der Mononitrophenole.

I—II; o-Nitrophenol 0,1 Mol. und Benzoylchlorid 0,1 Mol. 45°.
 III—V; m-Nitrophenol 0,1 Mol. und Benzoylchlorid 0,3 Mol. 75°.
 VI—VIII; p-Nitrophenol 0,1 Mol. und Benzoylchlorid 0,4 Mol. 75°

t'	I $a-x$	II $a-x$	III $a-x$	IV $a-x$	V $a-x$	VI $a-x$	VII $a-x$	VIII $a-x$
0	25,00	25,00	25,05	25,05	25,05	25,05	25,05	25,05
5			17,18	17,40	17,28	17,90	17,40	17,52
10			13,50	13,55	13,50	15,00	14,65	15,11
15			11,30	11,32	11,19	13,10	12,32	13,35
20			10,00	9,88	9,75	11,90	11,10	11,65
25			8,51	8,71	8,75	10,70	9,90	10,47
30			8,15	8,15	8,00	9,40	8,62	9,35
35						8,75	8,01	8,66
40						7,95	7,55	7,96
45			6,20	6,32	6,25	7,65	6,60	7,45
60	19,52		5,43	5,45	5,35	5,80	5,50	5,90
75						4,75	4,41	4,75
90			4,24	4,13	4,20	3,80	3,51	3,75
110						2,55	2,48	2,57
120	15,15	15,25	3,00	3,09	3,05			
125						1,70	1,65	1,71
150						0,50	0,53	0,55
180	13,40	13,45	2,15	2,15	1,90			
240	12,26	12,25		1,50	1,21			
255			1,35					
300	11,30	11,25	0,80	0,65	0,70			
360	10,45	10,55	0,40	0,35	0,27			
420	10,05	10,02						
480	9,60	9,58						
540	9,31	9,25						
600	8,94	9,00						

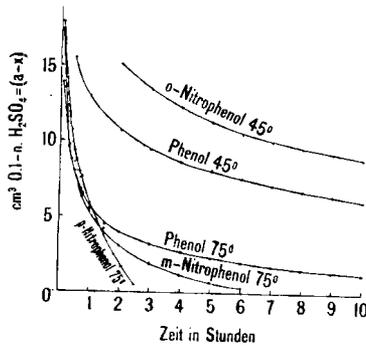


Fig. 11.

Benzoylierung der Mononitrophenole bei 45° bez. 75°.

Tabelle 44.

0,1 Mol. o-Nitrophenol und 0,1 Mol. Benzoylchlorid bei 25°. Versuchsreihe: I. $\alpha = 25,00 \text{ cm}^3$.

t^h	$a-x$	x	k_{II}
0	25,00	0	—
1	19,52	5,48	0,01180
2	15,15	9,85	0,01439
3	13,40	11,60	0,01344
4	12,26	12,74	0,01282
5	11,30	13,70	0,01267
6	10,45	14,55	0,01285
7	10,05	14,95	0,01249
8	9,60	15,40	0,01253
9	9,31	15,69	0,01247
10	8,94	16,06	0,01278

Mittel: $k = 0,01282$.

Tabelle 45.

0,1 Mol. m-Nitrophenol und 0,3 Mol. Benzoylchlorid bei 75°. Versuchsreihe: V. $\alpha = 25,05 \text{ cm}^3$.

t'	$a-x$	x	k_{II}
0	25,05	0	—
5	17,28	7,77	0,22638
10	13,50	11,55	0,22084
15	11,19	13,86	0,23022
20	9,75	15,30	0,23247
25	8,75	16,30	0,23317
30	8,00	17,05	0,23550
45	6,25	18,80	0,23523
60	5,35	19,70	0,22968
90	4,20	20,85	0,21996
120	3,05	22,00	0,25596

Mittel: $k = 0,23254$.

Tabelle 46.

0,1 Mol. p-Nitrophenol und 0,4 Mol. Benzoylchlorid bei 75°. Versuchsreihe: VIII. $\alpha = 25,05 \text{ cm}^3$.

t'	$a-x$	x	k_{II}
0	25,00	0	—
5	17,52	7,53	0,21638
10	15,11	9,94	0,17442
15	13,35	11,70	0,16290
20	11,65	13,40	0,17000
25	10,47	14,58	0,17430
30	9,35	15,70	0,18555
35	8,66	16,39	0,19030
40	7,96	17,09	0,20090
45	7,45	17,60	0,20935
60	5,90	19,15	0,23035

Mittel: $k = 0,19145$.

Tabelle 47.

Zusammenstellung der spez. Reaktionsgeschwindigkeiten.

<i>T</i> ^o	Phenol	Benzoylhalogenid	<i>k</i> _{II}
25	Phenol	Benzoylchlorid	0,01170
35	„	„	0,02184
45	„	„	0,02822
55	„	„	0,05645
65	„	„	0,10385
75	„	„	0,18579
85	„	„	0,37187
95	„	„	0,62412
45	Phenol und 0,1 Pyridin	„	0,01590
75	„ „ „ „	„	0,14717
25	Phenol	Benzoylchlorid	0,01170
25	„	Benzoylbromid	0,02429
25	„	Benzoyljodid	0,03352
95	„	m-Nitrobenzoylchlorid	0,01741
95	„	p-Nitrobenzoylchlorid	0,01706
25	„	Benzoylchlorid	0,01170
25	„	3 Benzoylchlorid	0,00770
25	3 Phenol	Benzoylchlorid	0,02572
25	o-Kresol	„	0,00568
25	m-Kresol	„	0,00714
25	p-Kresol	„	0,00713
25	o-Chlorphenol	„	0,00823
25	m-Chlorphenol	„	0,01047
25	p-Chlorphenol	„	0,01545
25	p-Bromphenol	„	0,02567
25	2,4,6-Trichlorphenol-1	„	0,00579
85	„	„	0,01044
45	o-Nitrophenol	„	0,01282
75	m-Nitrophenol	3 Benzoylchlorid	0,23254
75	p-Nitrophenol	4 Benzoylchlorid	0,19145

Chemischer Teil.

Identifizierung der Reaktionsprodukte und Qualität des Ausgangsmaterials.

Phenol: Der Erstarrungspunkt des zu den Messungen verwandten Phenols „Kahlbaum“ wurde im *Shukoff*'schen Apparat zu 40,6° festgestellt. Der Siedepunkt des Benzoylchlorids „Siegfried“ betrug unter 751,00 mm 197—198°. Benzoylchlorid „Kahlbaum“ siedete unter

744,65 mm zwischen 196 und 197^o, wovon 80% bei 196^o. Von einer jeweiligen Reinigung sahen wir ab, da sich ja doch innert kurzer Zeit wieder geringe Mengen Chlorwasserstoff abspalten, was in unserm Fall belanglos war. Das spez. Gewicht bestimmten wir im Pyknometer für das erstgenannte Produkt zu $D_{15} = 1,2124$; für das zweite $D_{15} = 1,2111$. Zu den Vorversuchen hatten wir Phenol vom Erstarrungspunkt 39,7^o gebraucht, welcher Unterschied jedoch gar keinen Einfluss auf Reaktionsgeschwindigkeit hatte, wie wir später feststellten. Auch beim Benzoylchlorid konnten wir für eine Differenz von 1^o in der Siedetemperatur dasselbe beobachten, so dass also geringe Verunreinigungen innerhalb der Fehlergrenzen der Methode absolut keinen Einfluss haben. Das Benzoylchlorid kann nach *Victor Meyer*¹⁾ durch Chlorbenzoylchlorid oder Benzalchlorid, nach *Hoffmann* und *Meyer*²⁾ auch durch Benzaldehyd verunreinigt sein.

Das Benzoylierungsprodukt des Phenols, der Benzoessäure-phenylester, wurde zur Reinigung zunächst mit Wasser, dann mit Sodalösung und schliesslich nochmals mit Wasser auf dem Wasserbad erhitzt, wo er gegen 70^o schmilzt und auf diese Weise sich gut von dem noch anhaftenden Chlorwasserstoff befreien lässt. Der geschmolzene Ester wird mit heissem Wasser gut ausgewaschen bis zum Verschwinden der Chlorionreaktion, dann abgekühlt, abgenutscht, getrocknet und aus Alkohol bis zur Erreichung eines konstanten Schmelzpunktes umkrystallisiert. Smp. 68—69^o).

Die Reaktionsprodukte der übrigen Versuche wurden in gleicher oder doch ähnlicher Weise gereinigt. Bei der Sodabehandlung des Phenylesters aus dem Ansatz 1 Benzoylchlorid: 3 Phenol trat eine auffallende Rotfärbung ein, die wir bei allen Benzoylierungen des Phenols beobachteten und die bei schwachem Säureüberschuss verschwand, sich also genau verhielt wie Phenolphthalein. Es scheint gar nicht ausgeschlossen zu sein, dass sich als zu vernachlässigende Nebenreaktion Spuren von Phenolphthalein bilden, die ja genügen, um mit Alkali eine Rotfärbung hervorzurufen.

Das Rohprodukt enthielt in diesem Falle natürlich überschüssiges Phenol, das mit verdünnter Natronlauge ausgewaschen wurde. Es war im Anfang flüssig und bildete beim Stehenlassen feine nadelförmige Krystalle. Der aus Alkohol krystallisierte Phenylester zeigte ebenfalls den Smp. 68—69^o.

Das Rohprodukt der Phenolbenzoylierung mit überschüssigem Benzoylchlorid war flüssig. Beim Stehenlassen, besonders in geschlossenem Gefäss, krystallisierte der Phenylester in dicken monoklinen⁴⁾ Säulen aus, die eine Länge von ca. 10 cm erreichten bei 10 mm Dicke und in der üblichen Art gereinigt wurden. Smp. 68—69^o.

¹⁾ B. 24, 4251 (1891).

³⁾ *Guareschi*, J. pr. [2] 36, 8 (1887).

²⁾ B. 25, 209; (1892).

⁴⁾ J. 1879, 675.

Der bei Anwesenheit von Pyridin entstandene Phenylester sowie der durch Benzoylbromid und -Jodid erhaltene zeigten den gleichen Schmelzpunkt. Das verwendete Benzoylbromid besass folgende Eigenschaften:

Spez. Gewicht $d^{15} = 1,570$.

Sdp. 217—218° unter 745 mm.

Das spez. Gew. des von uns selbst hergestellten Benzoyljodids fanden wir $d^{15} = 1,772^*$). Bei zweimaliger Destillation im Vakuum betrug der Sdp. unter 12 mm = 113—114°. Die titrimetrische Bestimmung des Jodids mit Natriumthiosulfat¹⁾ ergab:

Gef. 0,4639 gr Benzoyljodid = $\frac{1}{1000}$ Mol. = 19,65 cm³ 0,1-n. Na₂S₂O₃

Ber. 0,4639 gr Benzoyljodid = $\frac{1}{1000}$ Mol. = 20,00 cm³ „

Das würde einem Gehalt von 98,25% reinem Benzoyljodid entsprechen. Da wir gesehen haben, dass beim Chlorid der Reinheitsgrad keinen grossen Einfluss auf Reaktionsgeschwindigkeit hat, so dürfte das auch für die analogen Halogenide gelten. Im übrigen wurde das Benzoyljodid jeweils vor dem Gebrauch zur Entfernung des abgeschiedenen Jods mit Quecksilber geschüttelt, bis es farblos oder höchstens nur noch schwach gelblich war, und rasch filtriert.

	Spez. Gew. der Benzoylhalogenide	Verhältnis der spez. Gew.	Verhältnis der Halogenatomgew.
Cl	1,211	1,00	1,00
Br	1,570	2,70	2,25
J	1,772	3,70	3,58

Die *Nitrobenzoesäure-phenylester*. m-Nitrobenzoesäure-phenylester war nach vollendeter Messung bei 95° noch flüssig. Nach erfolgter Reinigung erhielten wir aus Alkohol weisse federförmige Krystalle vom Smp. 97,5—98°*).

Die entsprechende Paraverbindung war als Rohprodukt bei 95° schon erstarrt und gab aus Alkohol gleiche Krystalle, jedoch mit dem Smp. 127,5°*).

Die Schmelzpunkte der verwendeten Nitrobenzoylchloride: m-Nitrobenzoylchlorid: Smp. 33°, p-Nitrobenzoylchlorid, Smp. 75°.

Die *Kresylester*. Das Reaktionsprodukt des o- und m-Kresols war flüssig und wurde, nach der üblichen Behandlung, im Scheidetrichter gut mit Wasser nachgewaschen, abgezogen, in Äther gelöst, mit Calciumchlorid getrocknet, der Äther abdestilliert und schliesslich der Ester fraktioniert. Bei der zweiten Destillation lag der Sdp. für o-Kresylester bei 307—308° (307)²⁾ unter 728,2 mm (schwach gelb gefärbt $d_{15} = 1,5726^*$), für m-Kresylester Sdp. 312—313° (313—314)²⁾ unter

¹⁾ Treadwell, Anal. Chem. II, 557.

²⁾ Engelhardt, Jatschinow, Z. 5, 621 (1869); Kekulé B. 7, 1007 (1874); Béhal, Choay, Bl. [3] 11, 603 (1894).

*) In der Literatur nicht angegeben.

745 mm. Rosa Krystalle schieden sich erst nach längerem Stehen aus und zeigten den Smp. 53—54°.

Die Paraverbindung war von vornherein fest und wurde rein aus Alkohol in weissen krystallinen Nadeln vom Smp. 70,6⁰¹) erhalten.

Die Siedepunkte der angewandten Kresole:

o-Kresol: 189—190° unter 745 mm
 m-Kresol: 200—201° unter 743,5 mm
 p-Kresol: 199—200° unter 743,5 mm

Die *Halogenphenylester*. o-Chlorphenylester war bei 25° als Rohprodukt flüssig und zeigte gereinigt nach zweimaliger Destillation den Sdp. 212—213 unter 745 mm. (*Stenhouse, Mosso*: 213—214)²⁾. m- und p-Verbindung waren fest; erstere lieferte aus Alkohol weisse Krystalle vom Smp. 70^{0*}), letztere weisse schuppenförmige glänzende Krystalle vom Smp. 86,5°. (*Stenhouse* 87⁰)²⁾. Der p-Bromphenylester war bereits nach ca. vierstündiger Reaktionsdauer fest; aus Alkohol krystallisierten glänzende weisse Blättchen vom Smp. 102—103° (102—103)³⁾.

Der aus dem 2,4,6-Trichlorphenol-1 erhaltene Ester erstarrte schon nach erfolgter Messung im Reaktionsgefäss; das Reinprodukt krystallisierte in weissen Nadeln vom Smp. 70° (*Dacomo* 70⁰)⁴⁾.

Die Qualität der verwendeten Halogenphenole:

o-Chlorphenol: Sdp. 175—176° unter 750 mm
 m-Chlorphenol: Smp. 28—28,5°
 p-Chlorphenol: Smp. 37°
 p-Bromphenol: Smp. 63°
 2,4,6-Trichlorphenol-1: Smp. 67°

Die *Nitrophenylester*. Die Benzoylierung des o-Nitrophenols wurde nicht wie die Meta- und Paraverbindung bei 75°, sondern bei 45° an der Grenze der Messbarkeit ausgeführt, da o-Nitrophenol dampfflüchtig ist, was schon bei 25° eine schwache Gelbfärbung der vorgelegten Lauge bedingte. Der ungereinigte Ester war noch flüssig, erst später fand eine Ausscheidung von Krystallen statt. Nach der Reinigung erhielt man aus Alkohol, Aceton und Ligroin gelbliche Krystalle vom Smp. 58° (*Hübner*: 58⁰)⁵⁾. Den m-Nitrophenylester erhielten wir aus Alkohol in weichen voluminösen weissen Nadeln vom Smp. 93—94° (*Neumann*: 93⁰)⁶⁾. Bei dem Benzoesäure-p-nitrophenylester trat bezüglich des Schmelzpunktes eine Differenz ein je nach der angewandten Menge Benzoylchlorid. Beide Reaktionsprodukte waren fest und gaben aus Alkohol weisse Nadeln, die aber im Verhältnis p-Nitrophenol: Benzoylchlorid = 1 : 1 den für Paranitrophenylester richtigen Smp. 141° (*Hübner* 142⁰)⁵⁾ hatten, während bei Anwendung von überschüssigem

¹⁾ *Guareschi*, J. pr. [2] **36**, 8 (1887); *Barner*, J. **1882**, 368.

²⁾ J. **1887**, 1301.

³⁾ J. pr. [2] **51**, 213 (1894); G. **28**, I, 216 (1898).

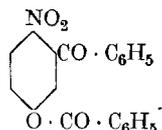
⁴⁾ B. **18**, 1164 (1885).

⁵⁾ A. **210**, 379ff. (1881).

⁶⁾ B. **19**, 2979 (1885).

*) In der Literatur nicht angegeben.

Benzoylchlorid der Smp. nur 110—112 betrug, was dem Smp. des p-Nitrophenols entspricht; da wir einen dreifachen Überschuss an Benzoylchlorid und eine typische Reaktionskurve haben, ist es vollständig ausgeschlossen, dass es sich um unzersetztes Nitrophenol handeln könnte, es ist vielmehr anzunehmen, dass eine weitergehende Benzoylierung eingetreten ist, z. B. durch Eintritt des Benzoylrestes in den Benzolkern des Nitrophenols beispielsweise in folgender Form:



ein Körper, den man als 1-Benzoesäure-4-nitro-5-benzoyl-phenylester bezeichnen könnte. Beim m-Nitrophenylester besaßen beide Produkte einen identischen Smp., eine Bestätigung der im physikalisch-chemischen Teil festgestellten grösseren Stabilität des m-Nitrophenols dem Benzoylchlorid gegenüber.

Die Schmelzpunkte der angewandten Nitrophenole:

o-Nitrophenol:	Smp. 44,5—45°
m-Nitrophenol:	Smp. 96°
p-Nitrophenol:	Smp. 113°

Alle erhaltenen Ester zeigten also die für sie in der Literatur angegebenen Schmelzpunkte oder Siedepunkte, sofern dieselben dort verzeichnet sind.

Zusammenfassung der Resultate.

1. Der bisher nur für Gase und verdünnte Lösungen postulierte Ansatz für die Reaktionsgeschwindigkeit: $\frac{dx}{dt} = k(a-x)^n$ gilt hier bei der Benzoylierung einwertiger Phenole mit sehr guter Annäherung auch für hochkonzentrierte Lösungen, bzw. überhaupt ohne nicht an der Reaktion beteiligtes Lösungsmittel. Feststellung durch zwei voneinander unabhängige Methoden, die zu denselben Resultaten führen.

2. Durch Erhöhung der Temperatur steigt die Reaktionsgeschwindigkeit stark an.

3. Überschüssiges Phenol beschleunigt die Benzoylierung; überschüssiges Benzoylchlorid verzögert dieselbe.

4. Pyridin in gleichen Äquivalentteilen wie die Reaktionskomponenten oder im Überschuss angewandt, wirkt als Katalysator; bei geringerem Pyridinzusatz wird die Reaktion gebremst.

5. Der Einfluss des Halogens im Benzoylhalogenid ist derart, dass die spez. Reaktionsgeschwindigkeit annähernd im Verhältnis der Halogenatomgewichte zunimmt.

6. Die Nitrogruppe als Substituent im Benzoylchlorid setzt in m- und p-Stellung die Reaktionsgeschwindigkeit herab.

7. Die drei Kresole sind gegen Benzoylchlorid stabiler als Phenol, am stabilsten das o-Kresol, also da wo der Substituent der OH-Gruppe am nächsten steht.

8. Der Eintritt der Methylgruppe vermindert die Reaktionsgeschwindigkeit.

9. Der Substituent Cl im Phenol verlangsamt die Reaktion in o-Stellung, ist ohne Wirkung in m-Stellung und beschleunigt sie in p-Stellung.

10. Der Eintritt von zwei weiteren Chloratomen drückt den *k*-Wert noch mehr herab als bei der o-Verbindung, verglichen mit Phenol.

11. p-Chlorphenol ist stabiler als p-Bromphenol; *k* nimmt im angenäherten Halogenatomgewichtsverhältnis zu.

12. Die Nitrogruppe als Substituent im Phenol ergab für die o-Verbindung eine grössere Stabilität als für Phenol, für die m- und p-Verbindung dagegen eine bedeutend geringere.

13. Im allgemeinen konnten wir feststellen, dass die Stabilität von substituierten Phenolen gegen Benzoylchlorid mit der Entfernung des Substituenten von der OH-Gruppe abnimmt, so dass die o-Verbindungen die stabilsten, die p-Verbindungen die reaktionsfähigsten sind, während die m-Verbindungen eine Mittelstellung einnehmen.

Basel, Physikalisch-chemische Anstalt der Universität.
Juni 1926.

Quelques dérivés de l'acide phényl-anthranilique I

par Henri Goldstein et Wilhelm Rodel ¹⁾.

(16. VII. 26.)

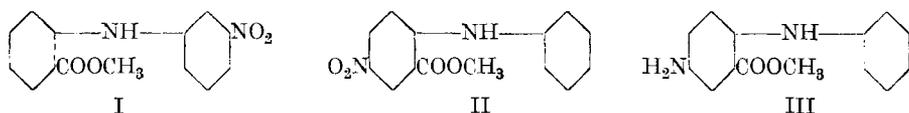
Nos recherches dans la classe des carbazines²⁾ ont nécessité la préparation de quelques dérivés de l'acide diphenyl-amine-2-carbonique (acide phényl-anthranilique), que nous décrivons dans le présent travail.

L'acide 3'-nitro-diphénylamine-2-carbonique se laisse estérifier normalement par l'alcool méthylique et l'acide chlorhydrique, en fournissant l'ester I. Dans le cas de l'acide 4-nitro-diphénylamine-2-carbonique, l'estérification ne se produit pas (empêchement stérique) et, pour obtenir l'ester II, nous avons dû traiter le sel d'argent de l'acide par l'iodure de méthyle; l'acide aminé correspondant, par contre,

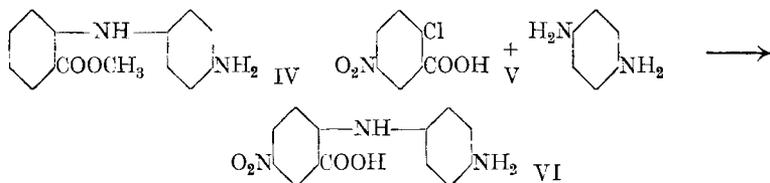
¹⁾ Extrait de la thèse de W. Rodel, Lausanne, 1926.

²⁾ Voir la communication suivante.

fournit sans difficulté par la méthode ordinaire l'esther III; de même, l'acide 4'-amino donne directement l'esther IV.



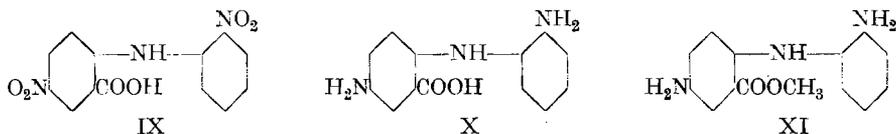
En condensant l'acide 2-chloro-5-nitro-benzoïque (V) avec la p-phénylènediamine en présence de cuivre catalytique (application de la méthode de *Ullmann*), on obtient l'acide 4-nitro-4'-amino-diphénylamino-2-carbonique VI, se transformant par réduction en



acide 4,4'-diamino-diphénylamino-2-carbonique VII, qui fournit par estérification l'esther VIII.



D'une façon analogue, l'action de l'acide 2-chloro-5-nitro-benzoïque sur l'o-nitraniline permet d'obtenir l'acide 4,2'-dinitro-diphénylamino-2-carbonique IX, l'acide 4,2'-diamino-diphénylamino-2-carbonique X et l'esther correspondant XI.



PARTIE EXPÉRIMENTALE.

Ester méthylique de l'acide 3'-nitro-diphénylamino-2-carbonique (I).

On dissout 2,5 gr. d'acide 3'-nitro-diphénylamino-2-carbonique¹⁾ dans 70 cm³ d'alcool méthylique et chauffe pendant 6 heures à l'ébullition en faisant passer continuellement un courant d'acide chlorhydrique sec. La solution, concentrée au tiers de son volume, abandonne après repos une cristallisation d'esther; l'eau-mère en fournit, par addition d'eau, une seconde fraction; on dissout dans l'éther, lave avec du carbonate de sodium (pour éliminer l'acide non estérifié) et obtient après distillation du solvant un résidu huileux, qui se solidifie bientôt. On recristallise dans l'alcool méthylique dilué. Rendement: 2,3 gr. = 90%.

¹⁾ *Ullmann*, A. 355, 330 (1907).

Aiguilles jaune d'or, fondant à 84—85°, facilement solubles dans le benzène et l'alcool, plus difficilement dans l'éther, insolubles dans l'éther de pétrole.

0,2376 gr. subst. ont donné 22,6 cm³ N₂ (15°, 705 mm)

C₁₄H₁₂O₄N₂ Calculé N 10,29%

Trouvé „ 10,4%

Ester méthylique de l'acide 4-nitro-diphénylamine-2-carbonique (II).

L'estérification par l'alcool méthylique et l'acide chlorhydrique n'ayant donné aucun résultat, nous avons préparé l'ester en traitant le sel d'argent de l'acide par l'iodure de méthyle.

On dissout 0,6 gr. d'acide 4-nitro-diphénylamine-2-carbonique¹⁾ dans 30 cm³ d'eau chaude en ajoutant un excès d'ammoniaque et précipite par le nitrate d'argent; on essore, lave successivement à l'eau, l'alcool et l'éther, et sèche à l'abri de la lumière. Le sel d'argent, de couleur jaune-orange, est délayé dans 20 cm³ de benzène sec et additionné de 3,5 cm³ d'iodure de méthyle; on chauffe à l'ébullition pendant 2 heures, filtre pour séparer l'iodure d'argent formé, et évapore à sec; le résidu huileux se solidifie bientôt et donne par recristallisation dans l'alcool méthylique dilué de petites aiguilles jaunes fondant à 111°.

0,0598 gr. subst. ont donné 5,8 cm³ N₂ (16°, 697 mm)

C₁₄H₁₂O₄N₂ Calculé N 10,29%

Trouvé „ 10,5%

Ester méthylique de l'acide 4-amino-diphénylamine-2-carbonique (III).

On fait passer un courant de gaz chlorhydrique dans une solution de 4,1 gr. d'acide 4-amino-diphénylamine-2-carbonique²⁾ dans 80 cm³ d'alcool méthylique et chauffe à l'ébullition pendant plusieurs heures. Après concentration au tiers du volume primitif, le chlorhydrate de l'ester cristallise par refroidissement. En dissolvant ce chlorhydrate dans l'eau et additionnant d'acétate ou de carbonate de sodium, on obtient l'ester libre sous forme d'une masse pâteuse jaune; nous n'avons pas réussi à le faire cristalliser.

La solution éthérée de l'ester possède une intense fluorescence verte et se décompose partiellement par évaporation avec formation d'un produit résineux noir; nous avons d'ailleurs constaté chez d'autres esters de la même série une décomposition sous l'influence de l'éther (probablement par suite d'une oxydation due au peroxyde d'éthyle) et nous avons pour cette raison évité l'emploi de ce solvant; l'éther de pétrole ne présente pas cet inconvénient, mais, dans le cas particulier, l'ester se dépose sous forme huileuse. Afin de caractériser cet ester, nous l'avons transformé en dérivé acétylé.

¹⁾ Schöpff, B. 23, 3441 (1890); Graebe et Lagodzinski, A. 276, 41 (1893).

²⁾ Graebe et Lagodzinski, l. c.

Dérivé monoacétylé. On traite l'ester à froid par l'anhydride acétique en présence d'acétate de sodium anhydre, détruit l'excès d'anhydride et précipite la substance par addition d'eau, puis recristallise dans le benzène. Poudre cristalline grisâtre fondant à 148°. L'acétylation à la température de 80° fournit le même produit.

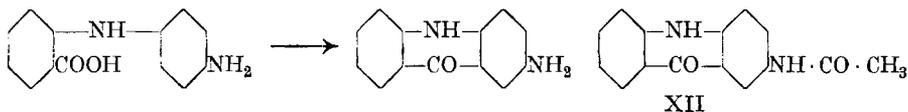
0,2105 gr. subst. ont donné 19,3 cm³ N₂ (18°, 708 mm)

C₁₆H₁₆O₃N₂ Calculé N 9,87%

Trouvé „ 10,0%

2-Acétamino-acridone (XII).

D'après Ullmann¹⁾, l'acide 4'-amino-diphénylamine-2-carbonique se transforme facilement en 2-amino-acridone par perte d'une molécule d'eau:



La fluorescence intense de l'ester III en solution étherée permettait de supposer qu'une certaine quantité d'amino-acridone se serait formée pendant l'estérification par suite d'une réaction analogue; d'autre part, la cyclisation acridonique aurait pu également se produire pendant l'acétylation de l'ester. C'est pourquoi nous avons, à titre de comparaison, préparé la 2-amino-acridone et nous l'avons transformée en son dérivé acétylé, de la façon suivante:

On laisse réagir à froid 0,5 gr. de 2-amino-acridone, 5 cm³ d'anhydride acétique et 0,4 gr. de chlorure de zinc anhydre; la substance entre en solution avec une intense fluorescence verte (avec l'acétate de sodium au lieu de chlorure de zinc, la réaction est très incomplète, même à chaud); après une demi-heure on ajoute un excès d'eau: le produit de réaction, tout d'abord huileux, se solidifie peu à peu; par recristallisation dans le nitrobenzène, on obtient une poudre grise, insoluble dans l'alcool, le benzène et l'acide acétique glacial, peu soluble dans l'anhydride acétique et le nitrobenzène; son point de fusion est supérieur à 340°.

0,0846 gr. subst. ont donné 8,7 cm³ N₂ (16°, 705 mm)

C₁₅H₁₂O₂N₂ Calculé N 11,1%

Trouvé „ 11,3%

Les propriétés très caractéristiques de l'amino-acridone et de son dérivé acétylé (solubilité très faible et point de fusion très élevé) nous ont permis d'établir que ni la préparation, ni l'acétylation de l'ester III ne donnent lieu à la formation de dérivés acridoniques en quantité appréciable.

D'autre part, contrairement à notre attente, l'action de l'acide sulfurique concentré sur l'acide 4-amino-diphénylamine-2-carbonique

¹⁾ A. 355, 335 (1907).

ne fournit que des produits solubles dans les alcalis (acide amino-acridone-sulfonique ?) et pas trace d' amino-acridone, alors que ce composé s'obtient très facilement dans les mêmes conditions à partir de l'isomère 4'.

Ester méthylique de l'acide 4'-amino-diphénylamine-2-carbonique (IV).

On estérifie comme précédemment par l'alcool méthylique et l'acide chlorhydrique; après distillation de la plus grande partie de l'alcool, le chlorhydrate de l'ester cristallise en aiguilles très fines; on essore, dissout dans l'alcool méthylique, alcalinise à froid par l'ammoniaque et précipite par l'eau avec précaution; on obtient ainsi l'ester sous forme cristalline. Rendement: 1,9 gr. = 43,5%. On recristallise dans l'alcool méthylique dilué ou, de préférence, dans un mélange de benzène et d'éther de pétrole. Gros cristaux légèrement brunâtres, fondant à 106°.

0,1711 gr. subst. ont donné 17,6 cm³ N₂ (14°, 713 mm)

C₁₄H₁₄O₂N₂ Calculé N 11,56%
 Trouvé „ 11,5%

Dérivé monoacétylé. L'acétylation par l'anhydride acétique et l'acétate de sodium se produit rapidement à froid; après destruction de l'excès d'anhydride et précipitation par l'eau, on recristallise dans le benzène. Paillettes grisâtres fondant à 157°.

0,0946 gr. subst. ont donné 8,6 cm³ N₂ (14°, 708 mm)

C₁₆H₁₆O₃N₂ Calculé N 9,87%
 Trouvé „ 10,0%

Acide 4-nitro-4'-amino-diphénylamine-2-carbonique (VI).

Un brevet de la maison *Kalle*¹⁾ mentionne cet acide, mais sans fournir aucune indication précise sur sa préparation et ses propriétés. Nous avons procédé de la façon suivante:

Un mélange intime de 5 gr. d'acide 2-chloro-5-nitro-benzoïque²⁾, 5 gr. de p-phénylènediamine, 5 gr. de carbonate de potassium calciné et 0,1 gr. de cuivre catalytique³⁾ est délayé dans 15 cm³ d'alcool amylique et chauffé pendant trois quarts d'heure au bain d'huile à 150°. On entraîne l'alcool à la vapeur d'eau et filtre la solution aqueuse: le sel potassique de l'acide cristallise par refroidissement en belles paillettes rouge foncé; on les dissout dans l'eau et acidifie par l'acide acétique: l'acide libre se dépose sous forme de cristaux jaune clair, qu'on recristallise dans le toluène. Rendement 60—65%.

L'acide 4-nitro-4'-amino-diphénylamine-2-carbonique est soluble dans le toluène, le xylène et le nitrobenzène, peu soluble dans le

¹⁾ D.R.P. 112 914 (1898/1900), Frdl. 5, 590.

²⁾ Préparé d'après les indications de *Rupe*, B. 30, 1099 (1897).

³⁾ „Naturkupfer C“.

benzène, insoluble dans l'éther de pétrole; il fond sans décomposition à 226—227°.

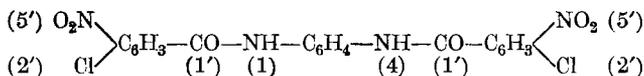
0,0986 gr. subst. ont donné 13,8 cm³ N₂ (21°, 723 mm)

C₁₃H₁₁O₄N₃ Calculé N 15,37%

Trouvé „ 15,5%

Si l'on effectue la condensation en absence de cuivre, le rendement est nettement inférieur; les essais en solution aqueuse en présence de carbonate de calcium au lieu de carbonate de potassium (d'après la méthode décrite par *Ullmann*¹⁾ pour l'acide 4-nitro-4'-amino-diphénylamine-2-sulfonique) ne donnèrent pas non plus de résultat favorable.

Nous avons pu constater dans cette condensation la formation d'un second produit, fondant à 176—177° après recristallisation dans le toluène; d'après les résultats analytiques, il s'agit probablement de l'amide formée par l'action de deux molécules d'acide chloro-nitro-benzoïque sur une molécule de p-phénylènediamine, donc de la di(chloro-nitro)benzoyl-p-phénylènediamine:



0,0753 gr. subst. ont donné 8,0 cm³ N₂ (18°, 714 mm)

0,0532 gr. subst. ont donné 0,0309 gr. AgCl

C₂₀H₁₂O₆N₄Cl₂ Calculé N 11,78 Cl 14,91%

Trouvé „ 11,7 „ 14,4%

Acide 4,4'-diamino-diphénylamine-2-carbonique (VII).

3,5 gr. d'acide 4-nitro-4'-amino-diphénylamine-2-carbonique dissous dans 100 cm³ d'alcool sont introduits peu à peu dans un mélange de 13 gr. de chlorure stanneux et de 40 cm³ d'acide chlorhydrique concentré; on chauffe à l'ébullition jusqu'à décoloration, additionne d'eau et concentre à petit volume; le sel double d'étain cristallise; on le dissout dans l'eau, précipite l'étain par l'hydrogène sulfuré, concentre à petit volume et additionne d'acide chlorhydrique concentré; par refroidissement le dichlorhydrate cristallise en aiguilles. Rendement: 3 gr. = 75%.

Pour obtenir l'acide libre, on traite une solution aqueuse du dichlorhydrate par l'acétate de soude et obtient un précipité légèrement verdâtre. La substance est difficilement soluble dans le benzène et le toluène, facilement dans le nitrobenzène; elle fond à 200°.

0,1850 gr. subst. ont donné 29,1 cm³ N₂ (20°, 722 mm)

C₁₃H₁₃O₂N₃ Calculé N 17,28%

Trouvé „ 17,4%

Ester méthylique de l'acide 4,4'-diamino-diphénylamine-2-carbonique (VIII).

On dissout le dichlorhydrate de l'acide VII dans l'alcool méthylique et traite de la façon habituelle par le gaz chlorhydrique en chauffant

¹⁾ B. 41, 3752 (1909).

à l'ébullition; le dichlorhydrate précipite tout d'abord, puis entre peu à peu complètement en solution en s'estérifiant; au bout de 6 heures, on concentre au tiers du volume primitif: le dichlorhydrate de l'ester cristallise; on essore, dissout dans l'alcool méthylique, alcalinise à froid par l'ammoniaque et additionne d'eau avec précaution: l'ester cristallise en aiguilles dorées. Rendement: 1,2 gr. = 58%. Après recristallisation dans l'alcool méthylique dilué, la substance fond à 147°.

0,1274 gr. subst. ont donné 18,8 cm³ N₂ (18°, 722 mm)

C₁₄H₁₅O₂N₃ Calculé N 16,34%
 Trouvé „ 16,5%

Dérivé diacétylé. On traite l'ester à froid par l'anhydride acétique et l'acétate de soude; après destruction de l'excès d'anhydride et précipitation par l'eau, on recristallise dans l'alcool méthylique dilué. Produit jaunâtre fondant à 230°.

0,0568 gr. subst. ont donné 6,5 cm³ N₂ (18°, 711 mm)

C₁₈H₁₉O₄N₃ Calculé N 12,31%
 Trouvé „ 12,5%

Acide 4,2'-dinitro-diphénylamine-2-carbonique (IX).

Un mélange intime de 3,5 gr. de 2-chloro-5-nitro-benzoate de potassium, 3,5 gr. d'o-nitraniline, 3,5 gr. de carbonate de potassium calciné et 0,1 gr. de cuivre catalytique est délayé dans 15 cm³ d'alcool amylique et chauffé pendant 2 heures à 155°. On entraîne l'alcool à la vapeur d'eau, filtre et précipite par l'acide chlorhydrique. L'acide obtenu se dissout à chaud dans la soude caustique et abandonne par refroidissement des aiguilles rouges du sel sodique; en acidifiant la solution aqueuse de ce dernier, on obtient l'acide libre sous forme de cristaux jaunes fondant à 265—266°. Rendement: 0,6 gr. = 13%.

0,0620 gr. subst. ont donné 7,6 cm³ N₂ (15°, 715 mm)

C₁₃H₉O₆N₃ Calculé N 13,86%
 Trouvé „ 13,7%

Dans cette condensation, il se forme en outre un peu d'acide 5-nitro-salicylique et une quantité considérable d'un acide jaune, dont nous ignorons la constitution; cet acide fondant à 140—141° (après recristallisation dans le xylène), nous avons pensé tout d'abord qu'il s'agissait d'acide m-nitrobenzoïque (F. 140—141°): mais, malgré l'identité des points de fusion, les deux substances sont différentes, car leur mélange fond déjà à 122°.

Acide 4,2'-diamino-diphénylamine-2-carbonique (X).

2,5 gr. d'acide dinitro dissous dans 30 cm³ d'alcool sont introduits peu à peu dans un mélange de 15 gr. de chlorure stanneux, 20 cm³ d'acide chlorhydrique concentré et 0,5 gr. d'étain métallique en chauffant à l'ébullition; dès que la réduction est terminée, on concentre à petit volume; le sel double d'étain se dépose en cristaux incolores; on le

dissout dans l'eau, précipite l'étain par l'hydrogène sulfuré, concentre à petit volume et additionne d'acide chlorhydrique concentré: le dichlorhydrate cristallise. L'acide libre, obtenu en traitant une solution aqueuse du dichlorhydrate par l'acétate de sodium, forme des cristaux brillants, dont l'aspect rappelle la poudre d'aluminium, et fondant à 223—224° (décomposition).

0,0936 gr. subst. ont donné 14,7 cm³ N₂ (15°, 712 mm)

C₁₃H₁₃O₂N₃ Calculé N 17,28%

Trouvé „ 17,4%

Ester méthylique de l'acide 4,2'-diamino-diphénylamine-2-carbonique (XI).

On estérifie comme précédemment par l'alcool méthylique et le gaz chlorhydrique; le dichlorhydrate de l'acide, qui précipite au bout d'un certain temps, entre peu à peu complètement en solution (4—5 heures de chauffage); on évapore à sec, reprend par l'alcool méthylique, alcalinise par l'ammoniaque et précipite par addition d'eau: le produit brut, vert foncé, est extrait par l'éther de pétrole; par concentration de l'extrait, on obtient des cristaux jaunes fondant à 116—117°. Rendement: 0,18 gr. = 27%. L'ester est facilement soluble dans l'alcool méthylique et le benzène, difficilement dans l'éther de pétrole, insoluble dans l'eau.

0,0626 gr. subst. ont donné 9,5 cm³ N₂ (20°, 714 mm)

C₁₄H₁₅O₂N₃ Calculé N 16,34%

Trouvé „ 16,6%

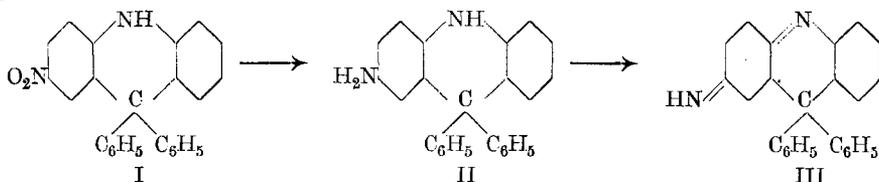
Lausanne, Laboratoire de chimie organique de l'Université.

Synthèses dans la classe des carbazines I

par Henri Goldstein et Wilhelm Rodel¹⁾.

(16. VII. 26.)

Par nitration de la diphényl-dihydro-acridine (ou diphényl-carbazine), *Kehrmann, Goldstein et Tschudi*²⁾ ont obtenu une série de dérivés nitrés, se transformant par réduction en dérivés aminés; ces derniers fournissent par oxydation les matières colorantes carbaziniques; par exemple:



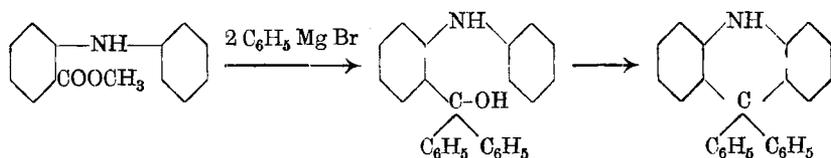
¹⁾ Extrait de la thèse de W. Rodel, Lausanne, 1926.

²⁾ Helv. 2, 315 et 379 (1919).

Mais il est clair que la nitration de la diphenyl-carbazine peut fournir théoriquement une foule d'isomères, sans qu'il soit possible de prévoir la position exacte des substituants; pour déterminer la constitution des nouveaux composés, *Kehrmann* les compara avec les dérivés correspondants des séries azoxinique et thiazinique et, grâce aux analogies constatées, il put leur attribuer des formules, qui, comme il le remarque expressément, doivent être considérées comme très probables, mais non pas comme certaines.

Pour prouver d'une façon rigoureuse l'exactitude des formules admises, il s'agissait de préparer les dérivés carbaziniques par une méthode ne laissant subsister aucune ambiguïté sur la position des substituants. Des essais effectués dans ce but par *Kehrmann*, *Ramm* et *Schmajewski*¹⁾ aboutirent à la découverte de quelques dérivés nouveaux, mais n'apportèrent aucune preuve décisive concernant la constitution des composés précédemment décrits.

Nous avons pensé que l'on pourrait fournir la preuve en question en généralisant la synthèse de la diphenyl-carbazine, décrite par *Baeyer*, *Villiger* et *Bassett*²⁾. D'après ces auteurs, l'action du bromure de phénylmagnésium sur le phényl-anthranilate de méthyle (réaction de *Grignard*) conduit à l'o-anilino-triphenyl-carbinol; ce dernier se cyclise facilement en perdant une molécule d'eau:



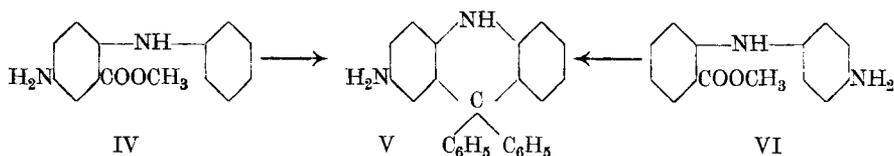
Or en soumettant des dérivés du phényl-anthranilate de méthyle à ces mêmes réactions, on devrait obtenir les dérivés correspondants de la diphenyl-carbazine, la position des substituants étant connue ici à l'avance d'une façon certaine; par exemple, l'ester méthylique de l'acide 4-nitro-diphénylamine-2-carbonique³⁾ devrait fournir la p-nitro-carbazine (I). En réalité, il ne nous a pas été possible de réaliser cette synthèse et nous attribuons cet échec au fait que le groupe „nitro“ ne supporte pas sans altération la réaction de *Grignard* et provoque ainsi une décomposition complète de la substance⁴⁾. Par contre, le dérivé aminé correspondant (IV) nous permit d'obtenir, conformément aux prévisions, la p-amino-carbazine (V); l'ester de l'acide 4'-amino-diphénylamine-2-carbonique (VI) conduisit au même dérivé:

¹⁾ Helv. **4**, 538 (1921).

²⁾ B. **37**, 3202 (1904).

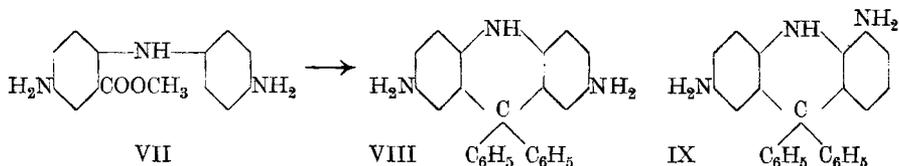
³⁾ Pour la préparation des esters mentionnés dans le présent travail, voir la communication précédente.

⁴⁾ Cf. *Houben-Weyl*, Die Methoden der organischen Chemie, 2. Aufl., IV, 891.



Cette double synthèse ne laisse subsister aucun doute sur la constitution de la *p*-amino-carbazine V; or cette substance se révéla identique au produit obtenu précédemment par *Kehrmann* et ses collaborateurs¹⁾ et auquel ces auteurs avaient attribué la formule II; leur hypothèse reçoit ainsi pleine confirmation.

D'une façon analogue, l'ester de l'acide 4,4'-diamino-diphénylamine-2-carbonique (VII) fournit la 2,7-diamino-carbazine²⁾ (VIII), qui put être identifiée avec le dérivé correspondant de *Kehrmann*³⁾; il en a été de même de la 4,7-diamino-carbazine⁴⁾ (IX), obtenue au moyen de l'ester de l'acide 4,2'-diamino-diphénylamine-2-carbonique.



Nous avons vu que la synthèse de *Baeyer* s'accomplit en deux phases: 1^o réaction de *Grignard* avec formation d'*o*-anilino-triphényl-carbinol; 2^o transformation du carbinol en carbazine. Dans nos synthèses, les dérivés du triphényl-carbinol se cyclisent avec une telle facilité, que nous avons renoncé à les isoler; il suffit, en effet, de traiter le produit de la réaction de *Grignard* par l'acide chlorhydrique dilué pour obtenir directement le dérivé carbazinique; les deux phases de la synthèse de *Baeyer* s'accomplissent donc ici en une seule opération.

En résumé, nous avons apporté la preuve rigoureuse de la constitution encore hypothétique de trois dérivés carbaziniques; d'autre part, la méthode que nous venons de décrire peut être étendue à la synthèse de dérivés nouveaux et nous poursuivons actuellement nos recherches dans cette direction⁵⁾.

PARTIE EXPÉRIMENTALE.

p-Amino-diphényl-carbazine (V).

Première synthèse. On prépare de la façon habituelle une solution de bromure de phénylmagnésium au moyen de 4,5 gr. de bromobenzène,

¹⁾ Helv. **2**, 384 (1919).

²⁾ Pour la numérotation des substituants, voir Helv. **2**, 385 (1919).

³⁾ Helv. **2**, 389 (1919).

⁴⁾ Helv. **2**, 387 (1919); voir aussi Helv. **4**, 546 (1921).

⁵⁾ Nous tenons à remercier très sincèrement M. le Prof. Dr. *F. Kehrmann* pour l'obligeance avec laquelle il nous a autorisés à effectuer ce travail dans son laboratoire.

0,7 gr. de magnésium et 10 cm³ d'éther anhydre, puis on introduit une solution éthérée de 0,8 gr. d'ester méthylique de l'acide 4-amino-diphénylamine-2-carbonique (IV); après avoir chauffé deux heures à l'ébullition, on verse le mélange dans de l'acide chlorhydrique dilué et entraîne l'excès de bromobenzène à la vapeur d'eau; le produit résineux formé est extrait plusieurs fois par ébullition avec de l'eau acidulée par l'acide chlorhydrique; l'amino-carbazine entre ainsi en solution sous forme de chlorhydrate et se dépose par refroidissement (poudre incolore); on complète la précipitation par addition d'acide chlorhydrique concentré.

La comparaison de ce chlorhydrate de p-amino-carbazine avec celui de *Kehrmann*¹⁾ prouva l'identité complète des deux produits. En effet, les dérivés acétylés correspondants fondent à la même température (268°) et il en est de même de leur mélange; d'autre part, l'oxydation par le chlorure ferrique fournit dans les deux cas une solution jaune d'or (formation intermédiaire du sel quinhydronique vert); cette solution donne par addition d'acide perchlorique un précipité du sel correspondant de la diphényl-carbazine (7), substance jaune se dissolvant dans l'acide sulfurique à 60% avec une nuance rouge et décomposée par l'acide sulfurique concentré (solution bleue).

Deuxième synthèse. En soumettant l'ester méthylique de l'acide 4'-amino-diphénylamine-2-carbonique (VI) à la réaction de *Grignard*, en procédant exactement de la même façon que pour l'isomère, nous avons obtenu la même amino-carbazine, que nous avons identifiée comme il est indiqué ci-dessus.

2,7-Diamino-diphényl-carbazine (VIII).

La réaction de *Grignard* a été effectuée comme précédemment, en solution éthérée: 0,4 gr. de magnésium, 2,7 gr. de bromobenzène, puis 0,4 gr. d'ester méthylique de l'acide 4,4'-diamino-diphénylamine-2-carbonique; après 2 heures de chauffage, on verse dans de l'acide chlorhydrique dilué et traite par la vapeur d'eau. La solution aqueuse est neutralisée presque complètement par le carbonate de soude et oxydée à froid par le chlorure ferrique; la matière colorante formée se dépose; on complète la précipitation par addition de chlorure de sodium. Le produit brut a été identifié comme suit: on délait dans l'eau, alcalinise par l'ammoniaque et extrait par l'éther; la solution éthérée est extraite à son tour par l'acide acétique dilué; on obtient ainsi l'acétate de 2-amino-diphényl-carbazimonium (7), absolument identique au produit correspondant de *Kehrmann*²⁾. Propriétés de la base: paillettes rouges à éclat métallique d'or, solubles dans l'éther avec une nuance orange et une intense fluorescence jaune; monosel bleu verdâtre; disel: vert; trisel: brun jaunâtre; diazoïque: jaune,

¹⁾ Helv. 2, 384 (1919).

²⁾ Helv. 2, 389 (1919).

virant au violet par alcalinisation et fournissant avec le β -naphhtol un azoïque rouge.

4,7-Diamino-diphényl-carbazine (IX).

Nous l'avons préparée, exactement de la même façon que l'isomère, au moyen de l'ester méthylique de l'acide 4,2'-diamino-diphénylamine-2-carbonique; l'oxydation par le chlorure ferrique fournit la matière colorante correspondante, que nous avons purifiée comme ci-dessus en extrayant la base par l'éther; l'acétate de 4-amino-diphényl-carbazimonium (7) est identique au produit correspondant de *Kehrmann*¹⁾. Propriétés de la base: soluble dans l'éther avec une nuance rouge cerise, dépourvue de fluorescence; monosel: vert terne; disel: jaune; trisel: brun rose; diazoïque: jaune, fournissant avec le β -naphhtol un azoïque rouge.

Lausanne, Laboratoire de chimie organique de l'Université.

Recherches sur les azoxines II²⁾

par **Henri Goldstein** et **Hélène Radovanovitch**³⁾.

(16. VII. 26.)

Les dinaphtazoxines et leurs dérivés n'ont pas encore été l'objet d'une étude systématique. L'une de ces substances, la β, β' -dinaphtazoxine, a été obtenue par *Ris*⁴⁾; d'autre part *Kehrmann* et *Mascioni*⁵⁾ *Nietzki* et *Becker*⁶⁾, *Kehrmann* et *Kissine*⁷⁾ ont décrit quelques dérivés disubstitués; finalement, un brevet de la maison *Dahl*⁸⁾ mentionne quelques colorants appartenant à la même classe (*Alizaringrün G* et *B*). Mais les dérivés monosubstitués faisaient encore totalement défaut et il nous a paru intéressant de combler cette lacune.

Lorsqu'on condense l'oxy-naphtoquinone avec l'amino- β -naphhtol (sous forme de chlorhydrate), on obtient sans difficulté la α, α' -dinaphtazoxone (5)⁹⁾:

¹⁾ *Helv.* **2**, 387 (1919).

²⁾ 1^{ère} communication: *Helv.* **2**, 655 (1919).

³⁾ Extrait de la thèse de *H. Radovanovitch*, „Quelques dérivés des dinaphtazoxines“, Lausanne, 1926.

⁴⁾ *B.* **19**, 2244 (1886).

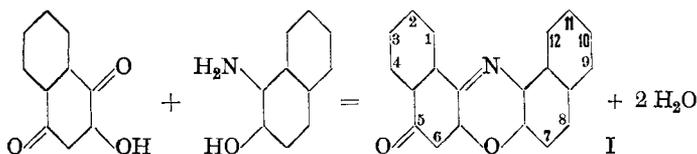
⁶⁾ *B.* **40**, 3397 (1907).

⁵⁾ *B.* **28**, 357 (1895).

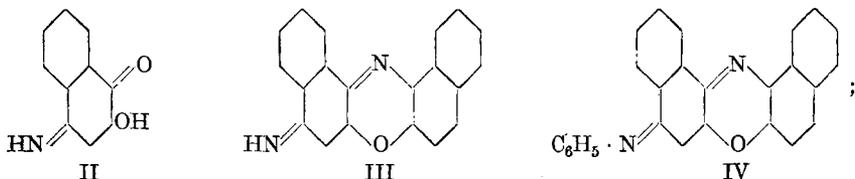
⁷⁾ *B.* **47**, 3096 (1914).

⁸⁾ D.R.P. 82740 (1895), *Frld.* **4**, 502.

⁹⁾ Les lettres grecques désignent la position de l'atome d'azote, par analogie avec la nomenclature utilisée dans la série thiazinique.

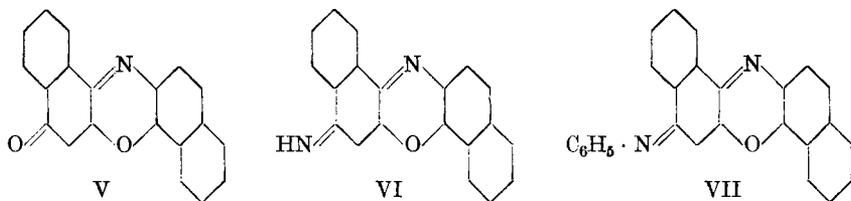


En remplaçant dans cette réaction l'oxy-naphtoquinone par l'oxy-naphtoquinonimine (amino- β -naphtoquinone) (II), on obtient la α, α' -dinaphtoxazime (III); de même, l'oxy-phényl-naphtoquinonimine (anilino- β -naphtoquinone) fournit la N-phényl- α, α' -dinaphtoxazime (IV):

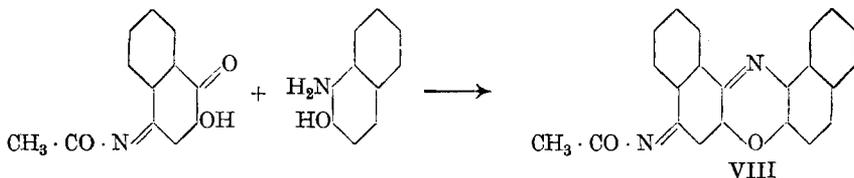


dans ces deux dernières condensations, il se forme en outre une certaine quantité d'oxone I, par suite d'une hydrolyse de la fonction „imine“.

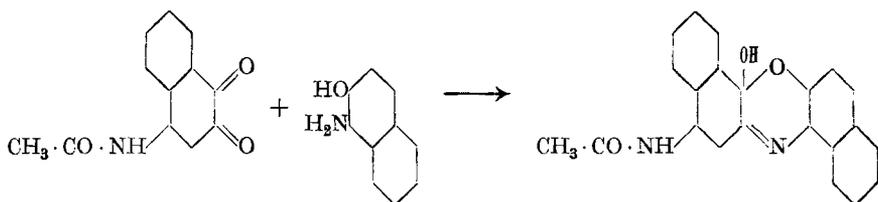
L'emploi du 2-amino-1-naphtol à la place de l'amino- β -naphtol conduit, d'une façon identique, à la formation des dérivés correspondants de la série α, β' :



En acétylant la substance III, on obtient le dérivé acétylé VIII. Il semblerait, au premier abord, possible d'obtenir directement ce dernier par condensation de l'acétamino- β -naphtoquinone avec l'amino- β -naphtol:



en réalité, nous n'avons pas pu constater la formation du dérivé prévu, mais seulement celle d'un dérivé très instable, que nous n'avons pas réussi à purifier; il s'agit probablement d'un dérivé „iso-oxonium“ ou de la pseudo-base correspondante, formée d'après l'équation:



Cette réaction n'est d'ailleurs pas sans analogie; *Kehrmann*¹⁾ a déjà constaté que l'action de l'acétamino- β -naphthoquinone sur l'o-amino-phénol fournit uniquement un dérivé „iso-oxonium“ et que le dérivé normal ne se forme pas même en traces.

*Fischer et Hepp*²⁾ ont obtenu la naphtho-phénazoxone, avec un fort mauvais rendement d'ailleurs, en faisant réagir le p-nitroso-phénol sur le β -naphthol; nous avons cherché à préparer la dinaphthazoxone I par la même méthode, en remplaçant le p-nitroso-phénol par le p-nitroso- α -naphthol, mais nous n'avons pu obtenir ici aucun résultat décisif³⁾.

PARTIE EXPÉRIMENTALE.

I. Dérivés de la α, α' -dinaphthazoxine.

α, α' -Dinaphthazoxone (5) (I).

On chauffe pendant 2 heures à l'ébullition 0,9 gr de chlorhydrate de 1-amino-2-naphthol, 0,8 gr. d'oxy-naphthoquinone et 15 cm³ d'alcool; le produit de la réaction cristallise partiellement déjà à chaud; on dilue avec beaucoup d'eau, alcalinise par la soude caustique et extrait par une grande quantité de benzène; la solution benzénique, lavée plusieurs fois avec de la soude caustique diluée, est concentrée à petit volume; la dinaphthazoxone cristallise par refroidissement.

Fines aiguilles brun rouge, fondant à 277—278°, insolubles dans l'eau, solubles à chaud dans le benzène avec une nuance jaune, dans l'alcool et l'acide acétique glacial avec une nuance orange; ces solutions présentent une fluorescence jaune très nette. La substance possède des propriétés basiques extrêmement faibles; elle forme avec l'acide chlorhydrique concentré un chlorhydrate soluble dans l'alcool avec une nuance rouge fuchsine, facilement hydrolysé par dilution. Avec l'acide sulfurique concentré, on obtient une intense coloration verte; par dilution progressive, la nuance vire au bleu, puis au rouge et finalement la solution se décolore avec formation de flocons jaune-orange.

0,1489 gr subst. ont donné 6,6 cm³ N₂ (22°; 702 mm.)

C₂₀H₁₁O₂N Calculé N 4,72%
 Trouvé „ 4,74%

¹⁾ B. 40, 2084 (1907).

²⁾ B. 36, 1807 (1903).

³⁾ Nous exprimons notre sincère reconnaissance à M. le Prof. Dr. F. *Kehrmann*, qui nous a fort aimablement autorisés à effectuer ces recherches dans son laboratoire.

a,a'-Dinaphtoxazime (5) (III).

On chauffe pendant 2 heures à l'ébullition 2,5 gr d' amino- β -naphtoquinone (2-oxy-1,4-naphtoquinonimine), 2,9 gr. de chlorhydrate de 1-amino-2-naphtol (léger excès) et 50 cm³ d'alcool; le mélange prend une intense coloration rouge et le produit de la réaction se dépose partiellement déjà à chaud en petits cristaux foncés à éclat métallique vert. Après avoir dilué fortement par l'eau et alcalinisé par la soude caustique, on essore la base brute, lave à la soude diluée puis à l'eau, et extrait plusieurs fois par l'acide acétique glacial; la solution acétique est diluée avec 8—10 fois son volume d'eau chaude, filtrée après refroidissement et additionnée de chlorure de sodium; le chlorhydrate précipite. On peut aussi dissoudre la base brute dans le benzène, puis extraire par l'acide acétique 2-n. et précipiter le chlorhydrate comme ci-dessus. Pour mettre la base en liberté, on délaie le chlorhydrate dans l'eau froide et alcalinise par l'ammoniaque; on obtient ainsi des flocons rouge rouille, qu'on lave avec de l'ammoniaque diluée et recristallise dans un mélange d'alcool et de benzène.

Le résidu insoluble dans l'acide acétique dilué a été dissous dans le benzène et lavé successivement avec de la soude, de l'acide chlorhydrique à 20 %, puis à l'eau; par concentration de la solution benzénique, on obtient une petite quantité de dinaphtazoxone (I), qui a été identifiée par son point de fusion et ses réactions.

La dinaphtoxazime forme de petits cristaux jaune-brun, qui se ramollissent et se décomposent vers 212°; insoluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool et le benzène avec une nuance jaune. Avec l'acide acétique glacial, on obtient une solution d'acétate rouge fuchsine, présentant une faible fluorescence rouge-orange; après dilution avec de l'eau, la base est extraite partiellement par le benzène, par suite d'hydrolyse; il s'agit donc d'une base relativement faible. L'acide sulfurique concentré fournit une coloration bleu verdâtre, virant au rouge violacé par dilution; un excès d'eau précipite le sulfate sous forme de flocons rouge-brun; avec l'acide sulfurique fumant, il y a sulfonation (nuance violet-bleuâtre virant au rouge par dilution).

0,1390 gr subst. ont donné 12,0 cm³ N₂ (18°, 716 mm)

C₂₀H₁₂ON₂ Calculé N 9,46%

Trouvé „ 9,53%

Le chlorhydrate forme de petits cristaux foncés à éclat métallique vert, presque insolubles dans l'eau à froid, plus facilement à chaud avec coloration rouge et hydrolyse partielle; la solution alcoolique est rouge violacé avec fluorescence rouge.

Acétyl-a,a'-dinaphtoxazime (5) (VIII).

2 gr. de chlorhydrate d'*a,a'*-dinaphtoxazime, 3 gr. d'acétate de soude anhydre et 15 cm³ d'anhydride acétique sont chauffés quelques instant à l'ébullition; la nuance rouge violacé de la solution passe

rapidement au brun-rougeâtre; on détruit l'excès d'anhydride et précipite la substance par addition d'eau, puis recristallise dans le benzène.

Cristaux foncés à éclat métallique vert, fondant à 209—210°, solubles dans le benzène avec une nuance orange; cette solution s'extrait facilement par l'acide chlorhydrique dilué, mais n'abandonne rien à l'acide acétique 2-n.: il s'agit donc d'une base plus faible que le dérivé non acétylé correspondant. Avec l'acide acétique glacial, on obtient une solution bleu violacé en couche mince, violette en couche épaisse, présentant une belle fluorescence rouge; après dilution, la base passe complètement dans le benzène (hydrolyse). La solution alcoolique est orange-rougeâtre; en ajoutant quelques gouttes d'acide chlorhydrique, on obtient une solution du chlorhydrate, dont la nuance et la fluorescence sont analogues à celles de l'acétate. L'acide sulfurique concentré fournit une coloration bleue en couche mince, violacée en couche épaisse, virant par dilution au violet avec fluorescence rouge; la nuance de la solution dans l'acide sulfurique concentré passe, lentement à froid et très rapidement à chaud, au bleu-verdâtre (nuance du dérivé non acétylé), par suite de la saponification du groupe „acétyle“.

0,1206 gr subst. ont donné 9,4 cm³ N₂ (17,5°, 706 mm)

C₂₂H₁₄O₂N₂ Calculé N 8,28%

Trouvé „ 8,51%

Nous avons cherché à préparer ce même dérivé acétylé en laissant réagir pendant 24 heures, à une température d'environ 30°, 0,1 gr. d'acétamino-β-naphtoquinone, 0,1 gr. de chlorhydrate de 1-amino-2-naphtol et 3 cm³ d'alcool; la solution fortement colorée en brun-rouge abandonne peu à peu un dépôt très instable, que nous n'avons pas réussi à purifier par recristallisation; le produit se dissout dans l'acide sulfurique concentré avec une coloration bleue, virant au violet puis au rouge par dilution progressive. En remplaçant dans cette condensation le chlorhydrate d'aminonaphtol par la base correspondante et opérant à chaud, le résultat est analogue. Nous n'avons pas pu constater la formation du dérivé acétylé VIII; il se forme probablement le dérivé „iso-oxonium“, très instable, qui se décompose lors de sa formation¹⁾.

N-Phényl-α,α'-dinaphtoxazine (5) (IV).

On chauffe pendant 4 heures à l'ébullition 2 gr. d'aminino-β-naphtoquinone (2-oxy-4-phényl-1,4-naphtoquinonimine), 1,6 gr. de chlorhydrate de 1-amino-2-naphtol et 40 cm³ d'alcool; le mélange, rouge foncé au début, devient peu à peu violet et le produit de la réaction se dépose partiellement déjà à chaud. On dilue fortement avec de l'eau, alcalinise par la soude caustique et extrait la base par un grand volume de benzène; la solution benzénique, lavée à la soude

¹⁾ Voir la partie théorique.

puis à l'eau, est agitée énergiquement avec 20 cm³ d'acide chlorhydrique à 20%, ce qui provoque une cristallisation du chlorhydrate; on décante le benzène, essore le chlorhydrate et met la base en liberté en traitant à froid par la soude diluée; on recristallise dans le benzène.

La solution benzénique, lavée avec de l'acide chlorhydrique à 25% puis à l'eau, abandonne par concentration une petite quantité de dinaphtazoxone (I), qui a été identifiée par son point de fusion et ses réactions.

La phényl- α,α' -dinaphtoxazime forme de petits cristaux foncés à éclat métallique vert; pulvérisée, elle est brun-rouge; elle fond à 237—239°. La solution benzénique est orange; la base étant très faible ne s'extrait complètement du benzène que par l'acide chlorhydrique à 20%, qui provoque une cristallisation du chlorhydrate violet foncé. Avec l'acide acétique glacial, on obtient une coloration violette en couche mince, rouge fuchsine en couche épaisse; la solution alcoolique orange présente après addition d'acide chlorhydrique la même nuance que la solution acétique. L'acide sulfurique concentré fournit une coloration bleu-verdâtre, virant au violet par dilution; un excès d'eau précipite le sulfate sous forme de flocons violet-rougeâtre; en traitant par le benzène, la base s'extrait complètement (hydrolyse).

0,1525 gr. subst. ont donné 10,3 cm³ N₂ (20°, 702 mm)

C₂₈H₁₆ON₂ Calculé N 7,53%
 Trouvé „ 7,27%

II. Dérivés de la α,β' -dinaphtazoxine.

α,β' -Dinaphtazoxone (5) (V).

Cette substance s'obtient exactement de la même façon que l'isomère α,α' , en remplaçant le chlorhydrate de 1-amino-2-naphtol par le sel correspondant du 2-amino-1-naphtol.

Cristaux foncés à éclat métallique vert (poudre brun-rougeâtre), fondant à 284—285°. Les nuances et fluorescences obtenues avec le benzène, l'alcool, l'acide acétique glacial et l'acide chlorhydrique alcoolique sont pratiquement identiques à celles indiquées précédemment pour l'isomère α,α' . L'acide sulfurique concentré fournit une coloration violet-bleuâtre, virant au rouge fuchsine par dilution; avec un excès d'eau, il y a décoloration et formation de flocons rouge-orange.

0,1581 gr. subst. ont donné 7,0 cm³ N₂ (19°, 700,5 mm)

C₂₀H₁₁O₂N Calculé N 4,72%
 Trouvé „ 4,77%

α,β' -Dinaphtoxazime (5) (VI).

On procède exactement de la façon indiquée pour l'isomère α,α' , en employant ici le chlorhydrate de 2-amino-1-naphtol; on purifie de même par l'intermédiaire de l'acétate et précipite le chlorhydrate; on traite ce dernier par l'ammoniaque pour libérer la base; on obtient

ainsi des flocons orange, ne supportant pas sans décomposition partielle une recristallisation dans un mélange d'alcool et de benzène; c'est pourquoi nous avons renoncé à ce traitement, le produit non recristallisé étant déjà tout à fait pur.

Comme dans le cas de l'isomère, il se forme en outre une petite quantité d'oxone correspondante (V), qui a été isolée et identifiée comme précédemment.

La α, β' -dinaphtoxazime est une substance orange, qui se ramollit vers 240° et se décompose à 252° . Elle présente avec l'alcool, le benzène et l'acide acétique glacial les mêmes phénomènes de coloration, fluorescence et hydrolyse que l'isomère α, α' . L'acide sulfurique concentré fournit une coloration violet rougeâtre, virant au vert puis au rouge violacé par dilution progressive; un excès d'eau précipite le sulfate sous forme de flocons rouge-brun; avec l'acide sulfurique fumant, il y a sulfonation (nuance verte virant au rouge par dilution).

0,1480 gr. subst. ont donné $13,2 \text{ cm}^3 \text{ N}_2$ ($18,5^{\circ}$, 698 mm)

$\text{C}_{20}\text{H}_{12}\text{ON}_2$ Calculé N 9,46%
 Trouvé „ 9,58%

Le chlorhydrate forme de petits cristaux foncés à reflets verdâtres, dont les réactions sont pratiquement identiques à celles de l'isomère (solubilité dans l'eau et l'alcool, nuance, fluorescence, hydrolyse).

Acétyl- α, β' -dinaphtoxazime (5).

Obtenue, comme l'isomère α, α' , par acétylation de la dinaphtoxazime correspondante.

Cristaux brun-rouge à reflets verdâtres, fondant à $237-238^{\circ}$. Les autres propriétés (solubilité, nuance, fluorescence, basicité) étant presque identiques à celles de l'isomère α, α' , nous nous bornerons à mentionner celles qui en diffèrent. L'acide sulfurique concentré fournit une coloration bleu-verdâtre en couche mince, bleu pur en couche épaisse, virant par dilution au violet bleuâtre; comme dans le cas de l'isomère, l'acide sulfurique concentré saponifie le groupe acétyle déjà à froid (très rapidement à chaud) et l'on obtient la nuance violet-rougeâtre du dérivé non acétylé.

0,1249 gr. subst. ont donné $9,45 \text{ cm}^3 \text{ N}_2$ ($14,5^{\circ}$, 707 mm)

$\text{C}_{22}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{N}_2$ Calculé N 8,28%
 Trouvé „ 8,36%

N-Phényl- α, β' -dinaphtoxazime (5) (VII).

La substance a été préparée exactement de la façon indiquée pour l'isomère α, α' , en employant ici le chlorhydrate du 2-amino-1-naphтол. Il se forme aussi une petite quantité d'oxone correspondante (V), qui a été isolée et identifiée comme précédemment.

La phényl- α, β' -dinaphtoxazime forme de fines aiguilles soyeuses rouge brique à faible reflet verdâtre, fondant à 301° . Elle présente

avec le benzène, l'alcool, l'acide acétique glacial et l'acide chlorhydrique les mêmes phénomènes de coloration et d'hydrolyse que l'isomère α,α' . L'acide sulfurique concentré fournit une coloration violet-rougeâtre, devenant violet intense par dilution; un excès d'eau précipite le sulfate sous forme de flocons bleu foncé; en traitant par le benzène, la base s'extrait complètement (hydrolyse).

0,1463 gr. subst. ont donné 0,4490 gr. CO_2 et 0,0571 gr. H_2O

0,1160 gr. subst. ont donné 8,2 cm^3 N_2 (22° ; 698 mm.)

$\text{C}_{26}\text{H}_{16}\text{ON}_2$ Calculé C 83,87 H 4,31 N 7,53%

Trouvé „ 83,73 „ 4,37 „ 7,51%

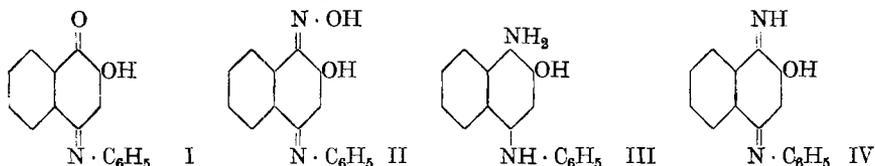
Lausanne, Laboratoire de chimie organique de l'Université.

Etude du 4-anilino-1-amino-2-naphtol

par Henri Goldstein et Hélène Radovanovitch.

(16. VII. 26.)

En traitant la 2-oxy-4-phényl-1,4-naphtoquinonimine (anilino- β -naphtoquinone) (I) en solution alcaline par l'hydroxylamine, on obtient l'oxime correspondante (II), se transformant par réduction en 4-anilino-1-amino-2-naphtol (III):



Le 4-anilino-1-amino-2-naphtol est stable sous forme de chlorhydrate; la base libre, par contre, s'oxyde facilement à l'air à température ordinaire en fournissant la quinone-diimine correspondante (IV); à chaud, l'oxydation donne lieu à la formation d'un colorant azoxinique¹⁾.

PARTIE EXPÉRIMENTALE.

Oxime de l'anilino- β -naphtoquinone (II).

On dissout 2,5 gr. d'anilino- β -naphtoquinone dans un mélange de 25 cm^3 de soude 2-n. et de 10 cm^3 d'alcool, additionne de 2,1 gr. de chlorhydrate d'hydroxylamine et chauffe pendant 1 heure à $40-50^\circ$; on laisse reposer encore une demi-heure à température ordinaire et précipite l'oxime en acidifiant par l'acide acétique dilué; on recristallise dans l'alcool.

Belles aiguilles brillantes, de nuance jaune-brun clair, fondant à 220° en se décomposant, solubles à chaud dans la soude avec une nuance

¹⁾ Cette dernière réaction sera l'objet d'une prochaine communication.

orange; la solution alcaline acidifiée par l'acide acétique abandonne l'oxime sous forme de flocons jaunes, se colorant peu à peu en rouge brique, mais reprenant par ébullition leur couleur primitive.

0,1648 gr. subst. ont donné 16,1 cm³ N₂ (18°; 704 mm.)

C₁₆H₁₂O₂N₂ Calculé N 10,61%
 Trouvé „ 10,61%

4-Anilino-1-amino-2-naphtol (III).

On dissout 4,5 gr. de chlorure stanneux dans 8—10 cm³ d'acide chlorhydrique concentré et ajoute à froid une suspension alcoolique de 2,5 gr. d'oxime ci-dessus; un petit morceau d'étain métallique facilite la réduction; la masse s'échauffe, l'oxime entre complètement en solution et le chlorhydrate formé cristallise; on ajoute alors beaucoup d'alcool, chauffe à l'ébullition pour redissoudre le chlorhydrate, filtre et concentre à petit volume. Le chlorhydrate cristallise par refroidissement; on essore, lave à l'acide chlorhydrique dilué, puis avec un peu d'alcool et finalement à l'éther; on sèche à l'abri de l'air et de la lumière.

Le chlorhydrate forme de petits cristaux incolores, rougissant légèrement au contact de l'air; il est peu stable à chaud en présence d'acide et ne se laisse pas recristalliser sans décomposition partielle. La solution alcoolique donne avec un excès de chlorure ferrique une coloration brune, passant lentement au rouge à froid, instantanément à chaud, avec formation d'anilino-β-naphtoquinone; l'oxydation à l'air fournit, par contre, une matière colorante vert bleuâtre. En solution aqueuse, l'oxydation par le mélange chromique fournit un précipité immédiat d'anilino-β-naphtoquinone.

Analyse du chlorhydrate:

0,2445 gr. subst. ont donné 22,1 cm³ N₂ (18°; 703 mm)

C₁₆H₁₅ON₂Cl Calculé N 9,81%
 Trouvé „ 9,81%

En traitant la solution aqueuse du chlorhydrate par l'acétate de sodium ou le carbonate d'ammonium, la base précipite; c'est une substance incolore, s'oxydant rapidement à l'air avec formation de la quinone-diimine correspondante (précipité jaune-brun), c'est pourquoi nous avons renoncé à l'analyser.

Dérivé diacétylé. On chauffe quelques instants à l'ébullition 1,7 gr. de chlorhydrate de 4-anilino-1-amino-2-naphtol, 2 gr. d'acétate de sodium anhydre et 8 cm³ d'anhydride acétique, décompose l'excès d'anhydride et précipite le produit par addition d'eau; on recristallise dans l'alcool. Cristaux incolores, fondant à 212°, insolubles dans l'eau, peu solubles dans l'alcool, ne donnant pas de coloration avec le chlorure ferrique.

0,1405 gr. subst. ont donné 11,4 cm³ N₂ (18,5°, 700 mm)

C₂₀H₁₈O₃N₂ Calculé N 8,98%
 Trouvé „ 8,75%

La substance est insoluble à froid dans la soude caustique; elle entre en solution à la température d'ébullition, par suite de la saponification

du groupe „acétoxy“; en acidifiant, on précipite le dérivé mono-acétylé, qui donne en solution alcoolique une intense coloration jaune-orange avec le chlorure ferrique.

2-Oxy-4-phényl-1,4-naphtoquinone-diimine (IV).

On délaie 0,7 gr. de chlorhydrate de 4-anilino-1-amino-2-naphtol dans un peu d'eau, ajoute un excès de carbonate d'ammonium et laisse quelques jours au contact de l'air; la base incolore s'oxyde peu à peu en diimine; on essore, lave à l'eau et sèche dans le vide.

Petits cristaux jaune-brun à reflets verdâtres, ne supportant pas la recristallisation sans décomposition partielle. La substance noircit vers 200° et fond à 212° en se décomposant. Réduite par le chlorure stanneux, la diimine régénère le chlorhydrate primitif; chauffée avec de la soude diluée, elle entre en solution avec dégagement d'ammoniaque (hydrolyse du groupe „imino“) et se transforme en anilino- β -naphtoquinone, qui précipite par acidification.

0,1320 gr. subst. ont donné 13,2 cm³ N₂ (17,5°, 703 mm.)
 $C_{16}H_{12}ON_2$ Calculé N 11,29%
 Trouvé „ 10,88%

Lausanne, Laboratoire de chimie organique de l'Université.

Pouvoir flocculant des anions organiques

par **E. Herrmann.**

(30. VII. 26.)

La méthode préconisée par Mlle *Bach*¹⁾ permet de comparer les pouvoirs flocculants des électrolytes avec une précision très grande. Nous nous sommes proposé d'employer cette méthode pour fixer le pouvoir flocculant des anions organiques vis-à-vis d'une solution colloïdale positive (hydrate ferrique), et dans quelques cas d'une solution colloïdale négative (trisulfure d'arsenic). Le colloïde a du être débarrassé entièrement de l'acide chlorhydrique qu'il retient et protégé seulement par un acide organique faible. On trouvera ailleurs²⁾ les détails du mode opératoire et les précautions prises lors de la purification des sels et du colloïde.

Rappelons que Mlle *Bach* a appelé „nombre d'opacité“ le nombre de cm³ de solution normale d'électrolyte qu'il faut ajouter à une solution colloïdale pour l'amener à l'opacité limite. Le nombre d'opacité d'un sel rapporté au nombre d'opacité d'un sel type (KCl) ne varie pratiquement pas avec la dilution pour les sels qui ne forment pas de complexes en solution concentrée. Par définition, le nombre d'opacité est inversement proportionnel au pouvoir flocculant.

¹⁾ J. chim. phys. **18**, 46 (1920).

²⁾ E. Herrmann, Thèse; Université de Lausanne, 1926.

Les déterminations suivantes ont été faites avec des solutions 0.1-n. Les valeurs obtenues sont indépendantes de l'hydrolyse des sels; nous avons établi au préalable que l'influence des ions OH⁻ est négligeable¹⁾.

TABLEAU DES MESURES.
Solution colloïdale: hydrate ferrique. KCl n.: 239.

Solution 0.1—n. de	1 re mes.	2 e	3 e	4 e	5 e	Nombre d'opacité	Constante de dissociat. (100 k) de l'acide
Formiate	237	233	237	237		236	0,0214
Acétate	523	525	517			522 ²⁾	0,00180
Propionate	243	249	241	243		244	0,00134
Butyrate	65	63	65			64	0,00149
Valérate	33	33				33	0,00161
Monochloracétate . .	417	431	423	429		425	0,155
Dichloracétate . . .	195	191	197	197		195	5,14
Trichloracétate . . .	729					729	121
Monobromacétate . .	243	235	241	245		241	0,138
Cyanacétate	195	189	197	197		194	0,370
Glycolate	61	61	63	61		61	0,0152
α -Oxybutyrate . . .	49	49	47	49		49	—
β -Oxybutyrate . . .	77	79	73	81		77,5	—
Phénylacétate	27	27	27			27	0,00556
Hippurate	23	25	25	23	23	24	0,0222
Cinnamate	13	11	13	13		13	0,00355
Hydrocinnamate . . .	17	19	19	19		19	0,00227
Amygdalate	43	43	47	43		44	0,0417
Benzoate	125	121	119	119		121	0,0060
m-Toluate	33	31	31	31	31	31	0,00514
o-Toluate	51	51	51			51	0,0120
p-Toluate	15?	17	17	19	17	17	0,00515
m-Oxybenzoate	83	85	87	85		85	0,0087
o- "	75	79	81	79		78,5	0,102
p- "	105	101	101			102	0,00286
m-Nitrobenzoate . . .	17	19	17	17		17	0,0345
o- "	99	97	97	95		97	0,616
p- "	15	15	15			15	0,0396
m-Aminobenzoate . . .	29	25	29	27		27,5	0,003?
o- "	21	21	21	23		21	0,001?
p- "	117	119	123	117		119	0,001?
o-Nitrosalicylate . . .	11	11	11			11	1,57
o-Bromobenzoate . . .	15	13	13	13		13	0,145
p- "	7	7	5	5	5	5	—
o-Chlorobenzoate . . .	33	35	33			34	0,132
p- "	7	7	7			7	0,0093

¹⁾ loco cit., p. 13.

²⁾ Ce nombre est probablement douteux, le colloïde étant précisément protégé par l'acide acétique.

Essais comparatifs avec le trisulfure d'arsenic.

Nous avons terminé nos recherches par quelques essais comparatifs avec le trisulfure d'arsenic. Nous donnons les chiffres sous toutes réserves, chaque détermination n'ayant été faite qu'une fois. Toutefois, les valeurs obtenues pour le formiate et l'acétate avec As_2S_3 correspondent à celles indiquées par *Freundlich*¹⁾.

Solutions 0.1-n. des électrolytes.

	Nombre d'opacité	
	avec $Fe(OH)_3$	avec As_2S_3
Formiate	41	87
Acétate	79	125
Propionate	43	83
Butyrate	—	97
Valérate	—	115
Benzoate	23	83
Salicylate	9	87
(KCl)	239	51)

DISCUSSION DES RÉSULTATS.

A. La première observation que suggère l'examen de ce tableau est l'extrême variation des nombres d'opacité d'un sel monovalent organique à un autre sel monovalent organique. Il faut, par exemple, 150 fois plus de trichlor-acétate de sodium que de p-bromobenzoate de sodium pour flocculer la même quantité d'une solution colloïdale d'hydrate ferrique.

Les travaux antérieurs, depuis ceux de *Linder* et *Picton*, avaient surtout mis en évidence le rôle de la charge de l'ion flocculateur et l'on admettait, grosso modo, qu'il faut environ 30 fois moins d'un anion ou d'un cation bivalent et 1000 fois moins de trivalent qu'il n'en faut de monovalent. Les ions minéraux monovalents étudiés jusqu'à maintenant ont des pouvoirs flocculants toujours nettement inférieurs à celui de l'ion minéral divalent le moins flocculant. On connaissait cependant l'action extrêmement flocculante de quelques cations organiques (morphine, fuchsine, quinine) sur les solutions négatives de sulfure d'arsenic et celle, considérable aussi, des ions benzoate et salicylate sur les pseudo-solutions positives d'alumine.

B. La seconde constatation immédiate à laquelle conduit l'examen du tableau précédent est qu'il n'y a aucun parallélisme entre la force des acides organiques et le pouvoir flocculant de leurs sels. Nous nous attendions à trouver un symbatisme, car on admet assez généralement:

- a) Que la force des acides est d'autant plus grande que l'électro-affinité de l'ion acide est plus grande;

¹⁾ Kapillarchemie, p. 576.

b) Que le pouvoir floculant d'un ion est en relation avec son électro-affinité.

Mlle *Bach* a montré que les ions des éléments alcalins se classent dans le même ordre d'après leur électroaffinité et d'après leur pouvoir floculant. L'ion NH_4^+ est très voisin de l'ion Rb^+ , mais intermédiaire entre l'ion Rb^+ et l'ion K^+ dans les deux cas.

Pour les ions halogènes, les différences entre les potentiels de décharge sont strictement proportionnelles aux différences entre les pouvoirs floculants.

Rien de semblable n'existe pour la floculation par les ions organiques. Les potentiels de décharge des ions que nous avons étudiés ne sont, il est vrai, pas connus, mais on peut les évaluer. Il n'y a certainement aucun rapport numérique entre ces deux propriétés. Il suffit, pour s'en convaincre, de constater que l'acide trichloracétique, dont la constante de dissociation est 120 000 fois plus grande que celle de l'acide o-aminobenzoïque, donne un ion négatif 30 fois moins floculant que l'ion o-aminobenzoate :

	Constante de dissociation (100 k.)	Nombre d'opacité
Ac. trichloracétique	121	729
Ac. o-aminobenzoïque	0,001	21

tandis qu'un cas exactement inverse est celui de l'acide o-nitrosalicylique, environ 600 fois plus fort que l'acide p-oxybenzoïque et dont les sels sont cependant 10 fois plus floculants :

	Constante de dissociation	Nombre d'opacité
Ac. o-nitrosalicylique	1,57	11
Ac. p-oxybenzoïque	0,00286	102

C. Nous avons cherché, sans la trouver, une relation entre les nombres d'opacité et d'autres propriétés physico-chimiques des sels ou de leurs acides (viscosité, tension superficielle, solubilité, etc.). Peut-être existe-t-il une relation entre la solubilité des trois acides benzoïques substitués et leur pouvoir floculant dans ce sens que l'acide le moins soluble donne le sel le plus floculant. Ce serait le cas des acides oxybenzoïque, nitrobenzoïque, chlorobenzoïque, bromobenzoïque. La règle serait cependant en défaut dans le cas des acides toluïques.

Le phénomène de *Donnan* appliqué par *Dubrisay* pour différencier les électrolytes¹⁾ nous a paru pouvoir être en relation directe avec le nombre d'opacité. On attribue dans les deux cas un rôle important à la charge provoquée par l'électrolyte sur une paroi insoluble. En laissant écouler une solution benzénique d'acide stéarique dans une solution très diluée de soude caustique, nous avons mesuré le volume des gouttes. L'addition de sels organiques a modifié ce volume sans qu'il y ait proportionnalité entre celui-ci et le pouvoir flocculant.

D. Pour autant que l'on puisse tirer des conclusions en se basant sur un nombre aussi restreint de corps étudiés, on notera :

1^o Le remplacement d'un hydrogène par un chlore augmente le pouvoir flocculant de l'anion.

	Nombre d'opacité
Acétate	522
Monochloracétate	425
Benzoate	121
o-Chlorobenzoate	34
p- „	7

2^o Le remplacement d'un chlore par un brome augmente le pouvoir flocculant.

	Nombre d'opacité
Monochloracétate	425
Monobromacétate	241
o-Chlorobenzoate	34
o-Bromobenzoate	13
p-Chlorobenzoate	7
p-Bromobenzoate	5

3^o Le remplacement d'un brome par le groupe CN augmente le pouvoir flocculant.

	Nombre d'opacité
Monobromacétate	241
Cyanacétate	194

¹⁾ Bl. [4] 37, 996 (1925).

Le remplacement d'un brome par un iode augmente aussi le pouvoir flocculant. Nous n'avons cependant pas pu obtenir de mesures précises à cause de l'instabilité trop grande des acides iodacétique et iodobenzoïque. Il est du reste à remarquer que dans le cas particulier (remplacement de Cl par Br, CN, J) *l'augmentation du pouvoir flocculant va de pair avec la diminution de la stabilité de l'acide.*

4° Le remplacement d'un hydrogène par le groupe CH₃ augmente toujours le pouvoir flocculant (si l'on excepte l'acide formique).

	<i>Nombre d'opacité</i>
Acétate	522
Propionate	244
Butyrate	64
Valérate	33
Benzoate	121
m-Toluate.	31
o- „	51
p- „	17

5° Le remplacement d'un hydrogène par un phényle augmente encore plus le pouvoir flocculant que l'introduction d'un groupe méthyle.

	<i>Nombre d'opacité</i>
Acétate	522
Phénylacétate	27
Propionate	244
Phénylpropionate (Hydrocinnamate)	19
Glycolate	61
Phénylglycolate	44

6° Les doubles liaisons semblent augmenter aussi le pouvoir flocculant.

	<i>Nombre d'opacité</i>
Hydrocinnamate	19
Cinnamate	13

7° L'action du groupe OH est variable. Suivant les cas, il augmente ou diminue le pouvoir flocculant.

Augmentation:

	<i>Nombre d'opacité</i>
Benzoate	121
m-Oxybenzoate	85
o- „	78,5
p- „	102
Acétate	522
Oxyacétate (glycolate)	61
Butyrate	64
α -Oxybutyrate	49

Diminution:

	<i>Nombre d'opacité</i>
Butyrate	64
β -Oxybutyrate	77,5
Phénylacétate	27
Phénylglycolate	44

8° Les nombres d'opacité semblent être une propriété stoechiométrique particulièrement sensible aux influences de position et, dans ce cas, elles paraissent aussi varier dans le même sens que la stabilité.

La substitution d'un élément électronégatif en α donne un ion plus flocculant que la même substitution en β .

	<i>Nombre d'opacité</i>
α -Oxybutyrate	49
β - „	77,5

Dans le but de vérifier si l'observation isolée faite sur les oxybutyrates a un caractère général, nous nous proposons de déterminer les pouvoirs flocculants des α -, β -, et γ -chlorobutyrate que M. le professeur *Kehrmann* a eu l'obligeance de faire préparer à cet effet dans son laboratoire.

9° L'influence de la position des groupes substituants est particulièrement nette chez les acides ortho-, méta- et para-substitués. Contrairement à ce que l'on observe pour les constantes d'affinité, l'acide méta est toujours intermédiaire entre les acides ortho et para.

L'acide ortho a été trouvé le moins fort avec tous les substituants, à l'exception de OH et NH₂. Ces deux groupes sont aussi les seuls qui ne soient pas saturés au point de vue de leur valence de coordination. Dans cet ordre d'idées, il serait intéressant d'étudier par la suite les acides nitrosobenzoïques et méthoxybenzoïques.

E. Nous n'avons considéré jusqu'ici que le pouvoir flocculant des anions organiques. Notre intention au début de ce travail était de nous borner à cette étude. Nous nous sommes aperçus trop tard qu'il aurait été utile de déterminer dans chaque cas le nombre d'opacité vis-à-vis du sulfure d'arsenic, car il est probable que nous serions arrivés à une généralisation plus simple.

Lorsque nous avons constaté qu'il n'y avait pas une stricte proportionnalité inverse entre le pouvoir flocculant et le pouvoir protecteur des anions organiques, il était trop tard pour refaire les déterminations, car nos sels purifiés avaient déjà été utilisés. Les conclusions que l'on peut tirer des sept cas étudiés sont cependant très intéressantes.

Lorsqu'il s'agit d'ions minéraux, on a toujours trouvé que différents ions, classés d'après leur pouvoir flocculant croissant, sont aussi classés d'après leur pouvoir protecteur décroissant. Il n'en est pas de même pour les ions organiques. Ceux-ci, qui sont des flocculants énergiques, sont aussi des protecteurs énergiques. Mais le classement n'est plus le même. Ainsi, l'ion salicylate est environ trois fois plus flocculant, en solution 0.1-n., que l'ion benzoate. Malgré cela, il est plus protecteur (87 contre 83). Même observation pour le formiate et le propionate vis-à-vis de l'acétate.

Si nous reportons les nombres d'opacité des ions de la série grasse par rapport au sulfure d'arsenic et les constantes de dissociation des acides correspondants sur un graphique, nous obtenons deux courbes semblables (acide formique mis à part).

Quelques auteurs ont déjà constaté que certains non-électrolytes organiques, tels que les uréthanes, le camphre, le thymol, sans provoquer eux-mêmes la flocculation, augmentent ou diminuent le pouvoir flocculant des électrolytes. Il se pourrait fort bien que cette propriété des corps non ionisés s'ajoute à celle des ions dans les sels d'acides organiques. Vis-à-vis des colloïdes négatifs, où l'anion joue le rôle de protecteur, la force de l'acide prédominerait, alors que l'action flocculante sur les pseudo-solutions positives serait due surtout à la molécule organique, dont l'influence masquerait celle de l'ion.

Ce travail a été effectué au laboratoire de chimie minérale de l'Université de Lausanne en 1924-25, sous la direction de M. le professeur *P. Dutoit*, que je tiens à remercier pour les conseils précieux qu'il n'a cessé de me prodiguer.

Lausanne, juillet 1926.

Sur l'uréthane de la p-anisidine et ses produits de nitration

par **Frédéric Reverdin.**

(31. VII. 26.)

Pour faire suite à mes recherches sur la nitration des dérivés acylés de la p-anisidine et de la p-phénétidine¹⁾, j'ai préparé l'uréthane de la p-anisidine :



Ce composé, à ma connaissance du moins, n'a pas encore été décrit, mais on le trouve cependant mentionné sans autre indication dans le brevet allemand No. 69 328, du 12 novembre 1892, de *E. Merck*²⁾ et il a servi à en préparer le dérivé acétylé.

La préparation a consisté à introduire, en refroidissant au robinet, 10 gr. de chloroformiate d'éthyle dans une solution, faite à chaud, de 10 gr. de p-anisidine et de 12 gr. d'acétate de soude dans 50 cm³ d'alcool. La réaction est immédiate et le mélange s'échauffe, puis laisse déposer un précipité blanc grisâtre que l'on filtre après quelque temps; après l'avoir lavé à l'eau et séché sur une assiette poreuse on a fait cristalliser dans 10 parties de benzine légère de laquelle l'uréthane se dépose en belles aiguilles blanches et brillantes, fusibles à 66—67°. Le rendement a été de 95% de la théorie.

Ce composé, insoluble dans l'eau, est très soluble à froid dans l'alcool, l'acide acétique, l'acétone, l'éther et le benzène; il est soluble à chaud dans la ligroïne.

6,175 mgr. subst. ont donné 0,405 cm³ N₂ (17,5°, 726 mm)

C ₁₉ H ₁₃ O ₃ N	Calculé N 7,18%
	Trouvé „ 7,36%

Lorsqu'on fait réagir l'acide nitrique de D = 1,185 sur la solution alcoolique de l'uréthane de p-anisidine, on obtient facilement un dérivé mononitré. Ce procédé est analogue à celui qui a été breveté par l'*Actien-gesellschaft für Anilin-fabrikation*, brevet No. 164 130, du 17 août 1904³⁾, pour la nitration de la toluène-sulfonyl-p-phénétidine.

On a chauffé au bain-marie pendant une heure et demie, 2 gr. d'uréthane en solution dans 8 cm³ d'alcool avec 5 cm³ d'acide nitrique de 22,5° Bé.

Ce mélange dépose par le refroidissement, avec un rendement de 80%, de très belles aiguilles jaunes, qui après avoir été purifiées par

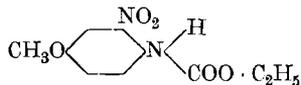
¹⁾ Helv. **8**, 602 (1925).

²⁾ Frdl. **3**, 918.

³⁾ Frdl. **8**, 107.

crystallisation dans 5 parties d'alcool, fondent à 61°, tandis que la solution alcoolique et nitrique de la première filtration laisse encore déposer par addition d'eau 10% du même produit.

Ce composé fournissant à la saponification sulfurique la mononitro-3-p-anisidine, fusible à 123°, constitue donc l'uréthane de la mononitro-3-p-anisidine:



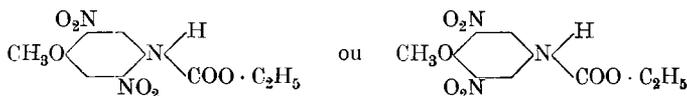
6,420 mgr. subst. ont donné 0,671 cm³ N₂ (20°, 734 mm)

C₁₀H₁₂O₅N₂ Calculé N 11,66%
 Trouvé „ 11,76%

Ce dérivé mononitré de l'uréthane étudié, est très peu soluble à chaud dans l'eau et présente à peu près les mêmes caractères de solubilité que l'uréthane lui-même.

Si l'on opère la nitration en solution acétique dans les conditions indiquées ci-dessous, on obtient ce même produit mononitré et en même temps un dérivé dinitré.

On dissout 4 gr. d'uréthane dans 20 cm³ d'acide acétique au bain-marie, on refroidit à 10°, puis on introduit dans cette solution 3 cm³ d'acide nitrique de D = 1,4; cette introduction se fait en refroidissant le mélange au robinet et la température monte au maximum à 30°; on laisse quelque temps en réaction et lorsque la solution a repris la température ambiante on chauffe une heure et demie au bain-marie à 80—90°, on coule dans l'eau glacée et l'on obtient un précipité jaune à texture cristalline, qui après avoir été séché sur une assiette poreuse a été repris à chaud par 30 cm³ d'alcool. Il se dépose de la solution alcoolique par refroidissement de belles aiguilles jaunes représentant 85% du poids du produit mis en réaction; ces aiguilles fondent complètement, après suintement préliminaire, vers 65°, mais on constate qu'elles sont encore mélangées à un produit blanc. Les aiguilles en question sont en effet constituées par le dérivé mononitré en 3 décrit précédemment et comme elles sont très solubles dans l'éther, tandis que le produit blanc y est presque complètement insoluble, il est facile de séparer les deux produits l'un de l'autre par lavage à froid avec de l'éther. La partie insoluble dans l'éther, recristallisée dans l'alcool, est en aiguilles blanches, fusibles à 162—163°. C'est un dérivé dinitré, mais il a été obtenu en si petite quantité que sa constitution n'a pas été déterminée, il correspond cependant à du 2,5 ou à du 2,6, les autres dérivés dinitrés étant connus.



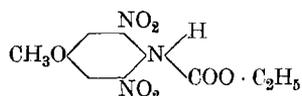
7,020 mgr. subst. ont donné 0,911 cm³ N₂ (20°, 733 mm)

C₁₀H₁₁O₇N₂ Calculé N 14,74%
 Trouvé „ 14,58%

Ce produit est peu soluble dans la benzine légère, mais bien dans le mélange de benzène et de benzine.

Si l'on opère la nitration au début dans les mêmes conditions que dans le procédé précédent, mais en chauffant une heure trois quarts à une température maximum de 78°, il se dépose par le refroidissement une abondante cristallisation du *dérivé mononitré en 3*; si, après avoir chauffé encore une heure à 80—90°, sans observer de dégagement de vapeurs nitreuses, on ajoute ensuite de nouveau 4 cm³ d'acide nitrique de D = 1,4 et qu'on chauffe une heure et demie à 70—72°, il se forme comme produit principal (60%) un nouveau *dérivé dinitré* (fusible brut à 137—138°) qui se dépose par le refroidissement de la solution et qui après avoir été cristallisé dans l'alcool et dans l'acide acétique est en jolies aiguilles blanches, légèrement jaunâtres, fusibles à 140°. On peut retirer encore du produit de la réaction un mélange des deux produits.

Le composé dinitré a fourni à la saponification sulfurique la *dinitro-3,5-p-anisidine*, fusible à 163°, il correspond donc à la formule:



8,200 mgr. subst. ont donné 1,078 cm³ N₂ (20°, 721 mm)

C₁₀H₁₁O₇N₃ Calculé N 14,74%

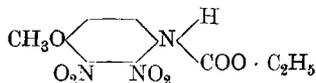
 Trouvé „ 14,53%

Ce dérivé est soluble à froid dans la lessive de soude avec une coloration jaune devenant brune à la chaleur, légèrement soluble à chaud dans la solution de carbonate de soude, peu soluble à froid, mais bien à chaud dans l'alcool et dans la ligroïne, soluble à chaud dans beaucoup d'eau, soluble à froid dans l'acide acétique, le benzène, l'acétone et l'éther.

Enfin si au lieu d'opérer en solution acétique on nitre de la manière suivante on obtient un dérivé *dinitré en 2,3*.

On introduit peu à peu dans 1,5 gr. d'acide nitrique de D = 1,5, refroidi à 5°, 2 gr. d'uréthane de p-anisidine en poudre. Les premières introductions provoquent une réaction assez violente, accompagnée de sifflement et d'une élévation de la température jusque vers 20°; le produit en réaction est maintenu dans le mélange de glace et de sel et il se prend en une bouillie jaune brun; l'introduction une fois terminée on retire le récipient du mélange réfrigérant et on remue à la température ordinaire, elle monte encore à 38°, puis lorsqu'elle est retombée à la température de la chambre, on coule dans l'eau, on filtre, lave et sèche au bain-marie. Le rendement est de 125% du poids du produit de départ; ce nouveau composé coule, après suintement, vers 145°, mais après avoir été cristallisé dans 10 parties d'acide acétique, puis dans l'alcool, il

fond à 157—158° et se présente sous la forme de paillettes ou d'aiguilles blanches et brillantes. Il fournit par saponification sulfurique la *dinitro-2,3-p-anisidine* fusible à 182° et correspond par conséquent à la formule :



7,620 mgr. subst. ont donné 1,034 cm³ N₂ (20°, 723 mm)

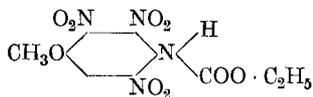
C₁₀H₁₁O₇N₃ Calculé N 14,74%

Trouvé „ 15,04%

Ce dérivé dinitré est insoluble dans l'eau, un peu soluble à froid et bien à chaud dans l'alcool et dans l'acide acétique, un peu soluble à chaud dans la ligroïne, soluble à froid dans l'acétone et dans le benzène, presque insoluble à froid et à chaud dans l'éther.

En soumettant le produit ci-dessus à une nouvelle nitration en le chauffant simplement au bain-marie à 90° environ, pendant une demi-heure, avec de l'acide nitrique de D = 1,4, on obtient un produit blanc, qui se dépose cristallisé de la solution nitrique; après avoir été recristallisé dans l'alcool ou dans l'acide acétique un peu étendu il est en paillettes blanches, fusibles à 212°.

C'est un dérivé trinitré qui se forme avec un très bon rendement et qui ayant fourni à la saponification sulfurique la trinitro-2,3,5-p-anisidine, fusible à 182°, correspond à la formule :



4,150 mgr. subst. ont donné 0,642 cm³ N₂ (20°, 723 mm)

C₁₀H₁₀O₉N₄ Calculé N 17,14%

Trouvé „ 17,00%

Il est soluble à chaud dans beaucoup d'eau, dans l'alcool et dans l'acide acétique, soluble à froid dans l'acétone et dans le benzène, peu soluble à froid et à chaud dans la ligroïne, un peu soluble dans l'éther.

Ces recherches étaient presque terminées lorsque j'ai constaté que l'uréthane, sinon de la p-anisidine, tout au moins de la p-phénétidine, était connu et avait fait l'objet d'une étude publiée par le Dr. *Hugo Köhler*¹⁾. Cet auteur a en effet examiné autrefois la nitration du p-éthoxy-phényl-uréthane et en a décrit un dérivé mononitré, fusible à 71°, deux dérivés dinitrés, fusibles à 141° et à 121° et un dérivé trinitré fusible à 211—212°, mais il n'en a pas déterminé la constitution. Je crois pouvoir avancer avec une très grande probabilité, d'après les modes de préparation, la forme cristalline et les points de fusion, que le dérivé mononitré de *Köhler* est le mononitro-3 et que le dérivé trinitré est le trinitro 2,3,5. Quant aux dérivés dinitrés il est à supposer que celui qui est indiqué comme fondant à 121°, était encore un mélange de deux isomères et que celui qui fond à 141° est le dérivé dinitré-3,5.

¹⁾ J. pr. [2] 29, 257 (1884).

D'une manière générale j'ajouterai que la saponification sulfurique des dérivés nitrés du p-méthoxy-phényl-uréthane que j'ai étudiés, ne se passe pas d'une manière aussi normale que celle des dérivés acétylés ou benzoylés p. ex., elle est très souvent accompagnée de réactions secondaires (Köhler l'avait observé lorsqu'il a essayé de saponifier son dérivé trinitré); il faut pratiquer dans des conditions de température et de durée de la réaction spéciales pour chaque produit, ce qui m'a permis dans ces recherches de toujours pouvoir isoler, quoique non pas avec le rendement théorique, les nitro-anisidines m'ayant servi à établir la constitution des divers dérivés obtenus.

Je m'étais proposé en préparant les dérivés nitrés du p-méthoxy-phényl-uréthane d'examiner les combinaisons moléculaires (sels ou produits d'addition) qu'ils pourraient donner avec quelques bases aliphatiques ou aromatiques, soit avec l'ammoniaque, la diéthylamine et l'aniline, mais j'ai constaté par quelques essais préliminaires que ces dérivés réagissent moins bien, comme on pouvait s'y attendre, que ceux des acyl-p-anisidines et p-phénétidines étudiés précédemment.

Je me contenterai donc de résumer très brièvement les observations faites à ce sujet. Les essais ont été faits en laissant en contact quelques jours les solutions alcooliques ou acétoniques des dérivés nitrés avec une solution alcoolique de la base, puis en abandonnant à l'évaporation les solutions à la température de la chambre et séparant mécaniquement s'il y avait lieu les produits ou les examinant après lavage à l'éther dans le cas où ils n'étaient pas solubles.

Le *p-méthoxy-phényl-uréthane*, ainsi que son *dérivé mononitré en 3* n'ont pas réagi.

Le *dérivé dinitré-2,3* a donné avec l'ammoniaque un mélange de cristaux en aiguilles jaunes qui ont été indentifiées avec le produit primitif, et de cristaux prismatiques rouges qui après avoir été isolés mécaniquement fondaient à 146°; avec la diéthylamine on a remarqué dans le produit de la réaction, à côté du produit primitif, quelques cristaux bruns, et avec l'aniline la réaction a été encore plus imparfaite.

Le *dérivé dinitré-3,5* n'a pas réagi avec l'ammoniaque et a donné un résultat à peu près négatif aussi avec la diéthylamine et l'aniline.

Le *dérivé trinitré-2,3,5* a seul montré, grâce à sa plus grande acidité, une tendance marquée à la formation de combinaisons moléculaires se transformant très facilement en produits de substitution; c'est ainsi qu'après avoir retiré du produit de la réaction avec l'ammoniaque, par évaporation à air libre, des cristaux fusibles à 119—125° (combinaison moléculaire impure) et les avoir repris par l'alcool à chaud, il s'est déposé par le refroidissement de belles aiguilles aplaties, rouge

grenat brillant, fusibles à 150°, après suintement, qui ont donné à l'analyse les résultats suivants, correspondant au *produit de substitution*.

7,920 mgr. subst. ont donné 1,338 cm³ N₂ (19,5°, 726 mm)
C₁₀H₁₂O₇N₄ Calculé N 18,66%
C₈H(OCH₃)(NH₂)(NO₂)₂(NH · COO · C₂H₅) Trouvé „ 18,83%

Les essais avec la diéthylamine et l'aniline ont donné des résultats analogues, mais pas assez précis cependant pour pouvoir être consignés ici.

En résumé les dérivés nitrés du p-méthoxy-phényl-uréthane, à part le dérivé trinitré, paraissent avoir peu de tendance à donner avec les bases étudiées des combinaisons moléculaires.

Genève, Laboratoire de chimie organique de l'Université.

Bemerkung zu „Der krystalline Aufbau von Acetyl- und Nitrocellulose“¹⁾

von R. O. Herzog.

(17. VIII. 26.)

In der angeführten Notiz sind infolge eines Rechenfehlers die angegebenen Werte für n um eine Zehner-Potenz zu gross. Ferner verdanke ich Herrn Prof. H. Brunschwig den Hinweis, dass die der Literatur entnommene Zahl für die Dichte der Nitrocellulose (1,58) durch 1,65 zu ersetzen ist.

Hiermit ergibt sich bei Nitrocellulose $n = 3,4$. Es sind also 4 C₆H₈(NO₃)₂O₃-Reste in der Zelle enthalten.

Für Acetyl-cellulose berechnet sich $n = 1,6$, somit sind 2 C₆H₇O₂(C₂H₃O)₃-Reste in der Zelle²⁾.

(Die Versuche werden fortgesetzt.)

Berlin-Dahlem, Kaiser-Wilhelm-Institut für Faserstoffchemie.

¹⁾ Helv. **9**, 631 (1926).

²⁾ Sollte der in der Literatur angegebene Dichtewert 1,27 zutreffen, so findet man $n = 1,7$.

Beitrag zur qualitativen organisch-chemischen Analyse I. 3,5-Dinitro-benzoylchlorid als Reagens auf Alkohole etc.

von Tadeus Reichstein.

(30. IV. 26.)

Die in dieser und der nächsten Mitteilung beschriebenen zwei Methoden zum Nachweis sehr kleiner Mengen von Alkoholen (und anderen acylierbaren Stoffen) wurden vor mehreren Jahren bei einer Untersuchung ausgearbeitet, die in Gemeinschaft mit *H. Staudinger* ausgeführt wurde. Da sie sich in der Zwischenzeit mehrfach für den genannten Zweck als sehr brauchbar erwiesen, sollen sie hier Erwähnung finden.

Die meisten Methoden zum Nachweis von Alkoholen beruhen auf Esterifizierung. Für das Arbeiten mit sehr kleinen Mengen ist es jedoch unumgänglich notwendig, ein Reagens zu haben, das gut krystallisierende Produkte liefert, sich in grossem Überschuss anwenden, dann aber auch leicht wieder quantitativ entfernen lässt. In diesem Sinne hat sich das *3,5-Dinitro-benzoylchlorid* als sehr praktisch erwiesen.

Der Körper kann aus der käuflichen Säure leicht nach Literaturangaben¹⁾ hergestellt werden. Durch kurzes Schütteln der ätherischen Lösung mit verdünnter Natronlauge wird er quantitativ zersetzt, eignet sich daher vorzüglich zu Umsetzungen nach *Schotten-Baumann*. — Aber auch in wasserfreiem Pyridin lässt sich ausgezeichnet damit arbeiten, auch hier genügt nach der Aufarbeitung mit (alkoholfreiem) Äther und verdünnter Natronlauge kurzes Schütteln mit verd. Natronlauge, um alle Nebenprodukte zu entfernen. Zu beachten ist hier lediglich, dass sich dabei oft Dinitro-benzoesäure-anhydrid²⁾ bildet, was nach Analogien zu erwarten war. Der Körper ist jedoch praktisch unlöslich in Äther, so dass er leicht entfernt werden kann.

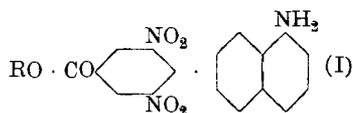
Die entstehenden Ester haben sehr gutes Krystallisationsvermögen und sind erheblich schwerer löslich als die oft verwandten p-Nitrobenzoate.

Besonders wichtig ist weiter die Eigenschaft der Ester, als Dinitroverbindungen mit vielen Stoffen, besonders mit aromatischen Aminen, Komplexverbindungen einzugehen. Weitaus am geeignetsten für analytische Zwecke sind die „Salze“ mit *α*-Naphthylamin (Formel I), welche

¹⁾ *L. Berend* und *F. Heymann*, *J. pr.* [2] **65**, 291 (1902); **69**, 455 (1904).

²⁾ Das Anhydrid zeigte nach dem Umkrystallisieren aus Toluol den Smp. 219 bis 221° (vgl. Exp. Teil).

je nach dem Alkoholradikal eine orange bis rote Farbe haben und meistens ausgezeichnet krystallisieren.



Es lassen sich damit oft Ester, die selbst nicht zum Krystallisieren zu bringen sind, leicht in analysenreine Form bringen. Auch aus Gemischen ist die Isolierung reiner Körper durch diese Verbindungen oft leichter möglich. — Weiter lässt sich damit eine einfache Farb-reaktion auf Alkohole konstruieren.

Weniger günstige Löslichkeitsverhältnisse trifft man bei Bereitung der ebenfalls roten Verbindungen mit β -Naphtylamin, welche wie die vorigen auf ein Mol. Ester immer ein Mol. Base enthalten. — Mit Benzidin werden braunviolette Komplexe erhalten, die auf ein Benzidin zwei Ester gebunden haben. — Alle diese Verbindungen lassen sich durch Schütteln mit Äther und verdünnter Mineralsäure quantitativ wieder in die Komponenten zerlegen.

Selbstverständlich kann das Reagens genau so auch zum Nachweis von anderen acylierbaren Verbindungen gut gebraucht werden, also für Phenole, Enolverbindungen, Mercaptane, Amine etc. Die genannte Farbreaktion auf Alkohole wird dadurch nicht entwertet, da sich die erwähnten Körper ja meist leicht mit Säuren resp. Alkalien von den neutralen Alkoholen trennen lassen. — Es ist bemerkenswert, dass sich auch tertiäre Alkohole, wenn auch schwerer als primäre und sekundäre (nur in abs. Pyridin) recht glatt mit dem Reagens umsetzen.

Es soll noch bemerkt werden, dass die Komplexe mit α -Naphtylamin bei den höheren aliphatischen Alkoholen (vom Heptylalkohol an aufwärts) zur Herstellung von analysenreinen Körpern nicht geeignet sind wegen ungünstiger Löslichkeitsverhältnisse. Für diese Substanzen ist die in der nächsten Mitteilung beschriebene Methode geeignet.

Experimenteller Teil.

Reinheitsprüfung des Reagens.

Eine Lösung des 3,4-Dinitro-benzoylchlorid in alkoholfreiem Äther darf nach gutem Durchschütteln mit verdünnter Natronlauge keinen Rückstand hinterlassen. Insbesondere darf auch eine Spur Rückstand mit α -Naphtylamin keine orange Färbung geben.

Zur Charakterisierung eines Alkohols oder einer anderen der oben genannten Verbindungen versetzt man einige Tropfen davon mit der Lösung des Chlorids in abs. Benzol und gibt trockenes Pyridin zu. Nach einigem Stehen (bei tertiären Alkoholen erhitzt man zweckmässig ca. $\frac{1}{2}$ Stunde zum Sieden) wird mit abs. Äther verdünnt und

im Scheidetrichter mit verdünnter Salzsäure, dann gründlich mit verd. Natronlauge und viel Wasser gewaschen. Leicht esterifizierbare Körper werden ebenso glatt durch Schütteln mit wässrigem Alkali und abs. ätherischer Chloridlösung umgesetzt. — Phenole und Polyalkohole liefern meist schwer lösliche Ester, die in der Grenzschicht suspendiert bleiben und nach gründlichem Durchschütteln mit Natronlauge direkt abgesaugt, gewaschen und aus hochsiedenden Lösungsmitteln umkrystallisiert werden können. Bei diesen Körpern verwende man kein Pyridin, da sonst eine Trennung von Anhydrid schwierig wäre.

Sonst gewinnt man die Ester durch Abdestillieren der ätherischen Lösung meist direkt krystallisiert. Eventuell entfernt man alle flüchtigen Bestandteile durch Erwärmen im Vakuum. Zum Umkrystallisieren verwendet man womöglich Petroläther, Benzin oder Ligroin; falls diese nicht genügend lösen, Toluol etc. (Benzol wird leicht als Krystallbenzol gebunden!).

Zur Herstellung der α -Naphthylaminverbindungen löst man den Ester in möglichst wenig Äther und fällt kalt mit grossem Überschuss an α -Naphthylamin in wenig 80-proz. Alkohol. Die meist in orangeroten Nadeln ausfallende Verbindung wird abgesaugt, sofort mit 80-proz. Alkohol und Wasser gewaschen und im Vakuum getrocknet. — Am schönsten krystallisieren diese Verbindungen meist aus Alkohol. Wegen Umesterungsgefahr ist dies jedoch zu verwerfen. Man verwende daher Benzin, resp. Gemische mit Toluol. Bei den Derivaten hochmolekularer aliphatischer Alkohole tritt dabei leicht Spaltung in die Komponenten unter Abscheidung von α -Naphthylamin ein, weshalb die Methode für diese Körper zur Erzielung analysenreiner Substanzen ungeeignet ist.

Farbreaktion auf Alkohole.

Um beispielsweise ein Öl rasch auf Alkohole zu prüfen, wird es wie oben mit der abs. ätherischen Lösung des Reagens und Natronlauge geschüttelt. Man prüft den neutral gewaschenen Ätherrückstand, event. nach Abdestillieren des nicht veränderten Öls im Vakuum, mit α -Naphthylamin. Eine Orange- bis Rotfärbung zeigt die Anwesenheit von Alkoholen an; vorausgesetzt, dass es sich um ein neutrales Öl gehandelt hat. — Man identifiziert durch Isolierung der Verbindung. Tertiäre Alkohole werden nur nach der Pyridinmethode mit Sicherheit angezeigt, doch muss dabei peinlich jede Spur Anhydrid entfernt werden, da dies die Rotfärbung natürlich auch zeigt. (Bei den hier in Frage kommenden höheren Alkoholen, die petrolätherlösliche Ester liefern, entfernt man aus dem Ätherrückstand möglichst das nicht in Reaktion getretene Öl durch Erwärmen im Vakuum und behandelt den Rückstand mit Petroläther. — Nach Verdampfen des Petroläthers prüft man mit alkoholischer Naphtylaminlösung.)

Nachfolgend seien die Schmelzpunkte einiger der hergestellten Derivate zusammengestellt:

Verwendeter Alkohol	Smp. des Dinitrobenzoesäure-esters	Smp. der α -Naphthylaminverbindung davon
Methylalkohol	110—110,5 ⁰¹⁾	121—122 ⁰
Äthylalkohol	93—94 ⁰¹⁾	120—121 ⁰
n.Propylalkohol	74—75 ⁰	103—104 ⁰
Isopropylalkohol	121—122 ⁰	143—144 ⁰
Allylalkohol	49—50 ⁰	120—121 ⁰
n. Butylalkohol	61—63 ⁰	92,5—93 ⁰
Isobutylalkohol	87—88 ⁰	105,5—106,5 ⁰
Trimethylcarbinol	141,5—142,5 ⁰	143—144 ⁰
Isoamylalkohol	61—62 ⁰	104—105 ⁰
2-Methyl-butan-1-ol	70—70,5 ⁰	100—101 ⁰
Amylenhydrat	117—118 ⁰	123—124,5 ⁰
n. Hexylalkohol	60—61 ⁰	103—104 ⁰
Cyclohexanol	112—113 ⁰	125—126 ⁰
Furfuralkohol	80—81 ⁰	149—150 ⁰
n. Heptylalkohol	47—48,5 ⁰	57—58,5 ^{0*})
n. Octylalkohol	61—62 ⁰	48—49,5 ^{0*})
sek. Octylalkohol	ca. 32 ⁰	66—67 ^{0*})
n. Decylalkohol	56—57 ⁰	48—51 ^{0*})
Geraniol	62—63 ⁰	68—70 ^{0*})
α -Terpineol	78—79 ⁰	92—94 ⁰

Die Naphthylaminverbindungen der aliphatischen Reihe vom Heptylalkohol an aufwärts wurden nur ausgefällt. (Mit *) bezeichnet.) Alle anderen Produkte sind aus Petroläther oder gereinigtem Leichtbenzin umkrystallisiert, es wurden dabei Fraktionen gewählt, deren Siedepunkte etwas unterhalb des Schmelzpunktes des betreffenden Derivates lagen.

Von den dargestellten Körpern sind nur einige als Stichproben analysiert worden, darunter die folgenden:

3,5-Dinitro-benzoesäure-anhydrid. Smp. 219—221⁰. Gelblichweisse Krystalle.

3,080 mgr Subst. gaben 4,687 mgr CO₂ und 0,462 mgr H₂O
 1,072 mgr Subst. gaben 0,135 cm³ N₂ (18⁰, 705 mm)
 C₁₄H₆O₁₁N₄ Ber. C 41,37 H 1,49 N 13,80%
 Gef. „ 41,51 „ 1,68 „ 13,77%

3,5-Dinitro-benzoesäure-ester des α -Terpineols. Smp. 78—79⁰. Gelblichweisse Krystalle.

¹⁾ Siehe bes. B. **28**, 596 resp. 595 (1895). Es sind dort die Schmelzpunkte 94⁰ und 112⁰ angegeben.

3,960 mgr Subst. gaben 8,485 mgr CO₂ und 2,003 mgr H₂O

C₁₇H₂₀O₆N₂ Ber. C 58,57 H 5,79%
Gef. „ 58,43 „ 5,69%

α-Naphtylaminverbindung des *Dinitro-benzoessäure-isoamyl-esters*.

Rote Nadeln vom Smp. 104—105°.

3,281 mgr Subst. gaben 7,460 mgr CO₂ und 1,601 mgr H₂O

C₂₂H₂₃O₆N₃ Ber. C 62,09 H 5,45%
Gef. „ 62,01 „ 5,42%

Benzidinverbindung des *Dinitro-benzoessäure-furfuryl-esters*. Braunviolette Nadelchen vom Smp. 88—89°.

3,684 mgr Subst. gaben 7,609 mgr CO₂ und 1,250 mgr H₂O

C₃₆H₂₃O₁₄N₆ Ber. C 56,23 H 3,68%
Gef. „ 56,33 „ 3,74%

3,5-Dinitrobenzoyl-isobutylamid. Krystallisiert aus Benzin in gelblichweissen Krystallen vom Smp. 162°.

3,574 mgr Subst. gaben 6,471 mgr CO₂ und 1,570 mgr H₂O

C₁₁H₁₃O₅N₃ Ber. C 49,41 H 4,92%
Gef. „ 49,37 „ 4,91%

Zürich, Chem. Institut der Eidg. Techn. Hochschule, 10. April 1926.

Beitrag zur qualitativen organisch-chemischen Analyse II.

Anthrachinon-β-carbonsäure-chlorid als Reagens auf Alkohole etc.

von **Tadeus Reichstein**.

(30. IV. 26.)

Mit Hilfe des Anthrachinon-β-carbonsäure-chlorids lassen sich ausserordentlich kleine Mengen von Alkoholen als gut krystallisierte Derivate charakterisieren. Falls es sich nicht um Gemische handelt, genügen bei einiger Übung wenige mgr. Ausserdem ist dieses Chlorid auch zum Nachweis der besonders schwer zu charakterisierenden höheren aliphatischen Alkohole geeignet, dagegen nicht für tertiäre Alkohole.

Das Chlorid, welches in der Technik Verwendung findet, ist von *C. Liebermann* und *G. Glock*¹⁾ beschrieben worden. Man stellt es am besten nach den Angaben im experimentellen Teil her. Wie schon *Liebermann* angibt, ist es gegen Wasser etc. sehr beständig, was jedoch grösstenteils von der Schwerlöslichkeit herrühren dürfte. Die Lösung in Äther oder Benzol wird durch längeres Schütteln mit verdünntem Alkali auf der Maschine zwar völlig zersetzt, doch entstehen auf diese Art fast untrennbare Emulsionen. Das Chlorid lässt sich jedoch aus der ätherischen Lösung leicht quantitativ entfernen durch 15—20 Minuten

¹⁾ B. 17, 889 (1884).

langes Schütteln (auf der Maschine) mit wenig 50-proz. Kalilauge. Die Lösung wird dann von der Lauge abgegossen und filtriert. Beim Blindversuch bleibt kein Rückstand. Die Ester werden durch analoge Behandlung kaum angegriffen.

Es ergibt sich daraus die folgende Arbeitsweise: Die Umsetzung wird in trockenem Äther oder Benzol durch Pyridinzusatz erreicht und der Überschuss des Reagens auf die obengenannte Art entfernt. Für Umsetzungen nach *Schotten-Baumann* in wässriger Lösung ist das Reagens nicht geeignet.

Experimenteller Teil.

Herstellung des Reagens. Die Anthrachinon- β -carbonsäure bereitet man zweckmässig nach dem D. R. P. 80 407. Toluol und Phtalsäure-anhydrid werden mit Aluminiumchlorid nach den Angaben von *Heller*¹⁾ zur p-Toluyl-benzoensäure kondensiert, diese mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung zur Benzophenon-carbonsäure oxydiert, welche durch zweistündiges Erhitzen auf 150° mit konz. Schwefelsäure (unter Zusatz von 1 Mol Schwefeltrioxyd enthaltendem Oleum bei Verwendung der krystallwasserhaltigen Säure) glatt die gewünschte Anthrachinon- β -carbonsäure gibt. — Diese wird besonders vorteilhaft durch Umkrystallisieren aus sehr starker Salpetersäure (Dichte ca. 1,45 bis 1,48) gereinigt, was bei Verwendung der neuen Glasfilternutschen keine Schwierigkeiten bereitet. Man wäscht mit gewöhnlicher konz. Salpetersäure, dann mit Wasser und erhält rein gelbe Krystalle. Eine Nitrierung tritt nicht ein.

Zur Chlorierung versetzt man die gut getrocknete Säure mit dem doppelten Gewicht frisch destillierten Phosphoroxychlorids und etwas mehr als der berechneten Menge Phosphorpentachlorid und erhitzt auf dem Wasserbad bis zum Aufhören der Chlorwasserstoffentwicklung. Nach Zusatz von viel Petroläther lässt man gut abkühlen, saugt das auskrystallisierte Säurechlorid ab, entfernt durch Waschen mit Petroläther alle Phosphorverbindungen, vertreibt die Reste Petroläther im Exsikkator und destilliert vorteilhaft im Hochvakuum (Wurstkolben). Bei 0,2 mm Druck geht das Chlorid bei ca. 210° ohne jede Zersetzung über und erstarrt sofort zu einer gelben Masse, die in Übereinstimmung mit den Literaturangaben bei 147° schmilzt. Zur Aufbewahrung wird zweckmässig eingeschmolzen. Durch Umkrystallisieren erhält man gelbe Nadeln von demselben Schmelzpunkt.

Reinheitsprüfung. Eine Lösung in Benzol oder Äther wird ca. 30 Minuten mit überschüssiger 50-proz. Kalilauge auf der Maschine geschüttelt, von der Lauge abgegossen und filtriert. Beim Abdampfen darf kein Rückstand bleiben.

¹⁾ B. 41, 3632 (1906).

Anwendung. (Nur Körper, die leicht ätherlösliche Ester liefern, sind berücksichtigt.) Einige Tropfen (oder weniger) des zu charakterisierenden Alkohols etc., der möglichst trocken sein soll, werden mit der Lösung von überschüssigem Reagens in abs. Benzol versetzt, mit abs. Äther verdünnt und trockenes Pyridin im Überschuss zugegeben. Man lässt verschlossen längere Zeit stehen (oder erhitzt die Mischung, die dann aber keinen Äther enthalten soll, kurze Zeit zum Sieden). Dann wird filtriert, mit Äther nachgewaschen, das Filtrat gründlich mit verd. Salzsäure im Scheidetrichter ausgewaschen, eventuell nochmals filtriert und kurz mit wenig (ca. 1 cm³) 50-proz. Kalilauge durchgeschüttelt. Die abgessene Lösung wird mit 1 cm³ frischer Kalilauge 15 Minuten energisch auf der Maschine geschüttelt, dekantiert und nach dem Filtrieren durch Destillation von Lösungsmitteln befreit. Der hellgelbe Rückstand erstarrt meist sofort oder beim längeren Evakuieren, eventuell werden nicht in Reaktion getretene Teile durch Erhitzen im Vakuum entfernt. Man krystallisiert je nach Löslichkeit und Schmelzpunkt aus Petroläther oder Benzin.

Es folgt eine Tabelle einiger auf diese Art hergestellter Derivate.

Verwendeter Alkohol	Smp. des Anthra- chinon-β-carbon- esters
Methylalkohol	167—168°
Äthylalkohol ¹⁾	147—148°
n.Propylalkohol	115—116°
Isopropylalkohol	140—141°
n.Butylalkohol	122—123°
Isobutylalkohol	121—122°
Isoamylalkohol	88—89°
2-Methyl-butan-1-ol	99—100°
Amylenhydrat (käuflich)	98—99°
n.Hexylalkohol	88—89°
Cyclohexylalkohol	117—118°
n.Heptylalkohol	76—77°
n.Octylalkohol	86—87°
sek. Octylalkohol (käuflich)	50—52°
n.Decylalkohol	91—92°
Geraniol (käuflich)	68—70°
Citronellol (käuflich)	schmierig
Farnesol (aus Moschuskörner-Öl)	37—43°
Furfuralkohol	160—161°
Allylalkohol	159—160°

¹⁾ C. Liebermann und G. Glock, B. 17, 890 (1884), Smp. 147°.

Alle Körper sind aus Petroläther oder Leichtbenzin umkrystallisiert worden ausser dem Derivat des Farnesols, das darin zu leicht löslich war und nur aus wenig Aceton bei tiefer Temperatur mit viel Alkohol ausgefällt und sofort getrocknet wurde. Der unscharfe Schmelzpunkt bei gut stimmender Analyse dürfte sich daraus erklären, dass Farnesol ein Gemisch von cis-trans-Isomeren¹⁾ ist. Für eine Trennung war nicht genügend Material vorhanden, es sollte auch nur gezeigt werden, dass die Methode auch für diesen Alkohol, von dem bis jetzt kein krystallisiertes Derivat beschrieben wurde, brauchbar ist.

Analysen. Es folgen noch einige Analysen als Stichproben.

Anthrachinoncarbonsäure-n-octyl-ester. Smp. 86—87°.

3,420 mgr Subst. gaben 9,500 mgr CO₂ und 2,07 mgr H₂O
 $C_{23}H_{24}O_4$ Ber. C 75,79 H 6,63%
 Gef. „ 75,76 „ 6,72%

Anthrachinoncarbonsäure-geraniol-ester. Smp. 68—70°.

3,228 mgr Subst. gaben 9,120 mgr CO₂ und 1,81 mgr H₂O
 $C_{25}H_{24}O_4$ Ber. C 77,37 H 6,24%
 Gef. „ 77,05 „ 6,22%

Anthrachinon-β-carbonsäure-farnesol-ester. Smp. 37—43°.

4,053 mgr Subst. gaben 11,725 mgr CO₂ und 2,602 mgr H₂O
 $C_{30}H_{32}O_4$ Ber. C 78,89 H 7,06%
 Gef. „ 78,92 „ 7,18%

Zürich, Chem. Institut der Eidg. Techn. Hochschule, 10. April 1926.

Synthèse du mélibiose

par Amé Pictet et Hans Vogel.

(18. VIII. 26.)

Le mélibiose n'a été connu pendant longtemps que comme un des produits de l'hydrolyse du raffinose²⁾. Ce n'est qu'il y a quelques années que E. O. von Lippmann³⁾ l'a retiré du suc d'une plante appartenant au genre *Malva*, et l'a mis ainsi au rang des disaccharides naturels.

Pendant longtemps aussi, le mélibiose a été regardé comme l'un des deux premiers sucres en C₁₂ qui aient été reproduits par la synthèse. En 1902, Emil Fischer et E. F. Armstrong⁴⁾, ayant traité le composé sodique du glucose par le β-acétochlorogalactose, et saponifié le produit, avaient obtenu un galactosido-glucose. Ils ne l'isolèrent

¹⁾ L. Ruzicka, Helv. **6**, 495 (1923).

²⁾ Scheibler et Mittelmeier, B. **22**, 1678 (1889); **23**, 1438 (1890).

³⁾ B. **53**, 2076 (1920).

⁴⁾ B. **35**, 3146 (1902).

cependant point, mais se bornèrent à en préparer la phénylosazone et la p-bromo-phénylosazone; ils observèrent une bonne concordance entre les points de fusion de ces corps et ceux des dérivés correspondants du mélibiose; ils trouvèrent aussi que le galactosido-glucose se comporte vis-à-vis de la levure de bière et de l'émulsine comme le mélibiose. Ils conclurent de ces faits à une identité probable, quoique non absolument prouvée, des deux sucres.

Cette réserve des deux auteurs s'est trouvée justifiée: *Schlubach* et *Rauchenberger*¹⁾ ayant récemment répété l'expérience de *Fischer* et *Armstrong*, et converti le galactosido-glucose en son dérivé octométhylé, ont constaté que celui-ci est très différent de l'octométhyl-mélibiose. Le premier est un sirop incristallisable, dont le pouvoir rotatoire, en solution alcoolique, est de $-6,15^{\circ}$; le second cristallise très facilement, fond à $98,5^{\circ}$, et possède, dans le même dissolvant, un pouvoir rotatoire de $+104,16^{\circ}$. S'appuyant sur cette observation, *Schlubach* et *Rauchenberger* déclarent que le galactosido-glucose de *Fischer* et *Armstrong* n'est pas identique au mélibiose.

La synthèse de ce dernier sucre restait ainsi à réaliser; les considérations qui suivent nous ont fourni un moyen de l'effectuer.

L'expérience a montré²⁾ que certains disaccharides (2-glucosyl-glucose, isomaltose) peuvent être obtenus par hydrolyse partielle des polyglucosanes (diglucosane, dilévoglucosane). L'idée se présentait donc tout naturellement de soumettre à la même opération des polymères mixtes, formés par la condensation de deux hexosanes différentes. Un premier essai dans ce sens, fait avec un mélange de glucosane et de lévoglucosane, avait fourni à *A.* et *J. Pictet*³⁾ un disaccharide dont l'osazone et le nitrate leur semblèrent être ceux du maltose. Malheureusement l'étude de ces corps ne put être poursuivie. L'un de nous l'a reprise dernièrement.

Un second essai⁴⁾ montra que la glucosane et la lévulosane, chauffées ensemble à 180° dans le vide, se condensent en donnant un anhydride mixte, $C_{12}H_{20}O_{10}$, l'isosaccharosane.

Ces deux résultats nous ont engagés à préparer un polymère mixte glucosane-galactosane, et à le soumettre à l'hydrolyse ménagée. Nous avons quelque espérance d'arriver ainsi au lactose. Nous avons en effet obtenu, avec un rendement très satisfaisant, un disaccharide mixte bien défini; mais celui-ci ne s'est pas montré identique au lactose, mais bien au *mélibiose*.

Nous avons opéré comme suit:

10 gr. de glucose sont chauffés pendant 2 heures à 145° , sous une pression de 15 mm. de mercure, et transformés ainsi en glucosane.

¹⁾ B. **58**, 1184 (1925).

²⁾ *A.* et *J. Pictet*, Helv. **6**, 617 (1923); *A. Georg* et *A. Pictet*, Helv. **9**, 612 (1926).

³⁾ Helv. **4**, 795 (1921).

⁴⁾ *A. Pictet* et *P. Stricker*, Helv. **7**, 712 (1924).

Celle-ci, chauffée pendant 3 heures à 130° à la même pression avec un peu de chlorure de zinc, fournit la diglucosane¹⁾.

D'autre part, 10 gr. de galactose sont chauffés pendant 9 heures à 145° sous la même pression, ce qui les convertit en digalactosane²⁾.

La diglucosane et la digalactosane sont mélangées, additionnées d'un peu de chlorure de zinc, et chauffées pendant une demi-heure à 150° sous la pression de 15 mm. On obtient une masse vitreuse, cassante, brune, qui est formée sans doute d'un mélange de tétramères, simples et mixtes. Sans nous arrêter à séparer ces corps, nous avons dissous leur mélange dans un peu d'acide chlorhydrique concentré. Après un repos de 48 heures à la température du laboratoire, nous avons chassé l'excès d'acide par le vide en présence de potasse, dissous le résidu dans de l'eau et agité la solution pendant 8 heures avec du carbonate d'argent. Après filtration et décoloration par le charbon animal, nous avons fortement concentré la solution, puis nous y avons ajouté, par petites portions, de l'alcool absolu. Il se précipite d'abord quelques flocons bruns, puis un sirop jaune pâle, qui cristallise au bout d'un certain temps (point de fusion 196—197°, $[\alpha]_D = +112,2^\circ$, acétate fusible à 146°). La solution alcoolique, séparée de ce sirop, est enfin additionnée d'éther. Il se forme lentement un dépôt de petits cristaux blancs; on les recueille et on les purifie par de nouvelles dissolutions dans l'alcool et précipitations par l'éther.

Les propriétés de ce corps concordent avec celles qui ont été indiquées par différents auteurs pour le mélibiose, $C_{12}H_{22}O_{11} + 2H_2O$.

Chauffée graduellement, la substance fond d'abord à 85°, puis se boursoufle, redevient en partie solide, et se décompose vers 180°. *Loiseau*³⁾ et *Bau*⁴⁾ indiquent 84—85° pour le point de fusion du mélibiose.

Pouvoir rotatoire en solution aqueuse: Notre sucre présente le phénomène de la mutarotation. $c = 3,62 \quad l = 1 \quad t = 20^\circ$.

α après	5'	+ 4,00°	$[\alpha]_D + 110,5^\circ$
	10'	4,10°	
	30'	4,12°	
	2 h.	4,22°	
	24 h.	4,58°	$[\alpha]_D + 126,5^\circ$

Scheibler et *Mittelmeier* (l. c.) ont observé +126,7° pour le pouvoir rotatoire final du mélibiose; *Bau* +108,68° après 5' et +126,2° après 24 h.

L'osazone, soluble dans l'eau chaude, et que nous n'avons pas obtenue en quantité suffisante pour la purifier entièrement, a présenté un point de fusion de 171°. *Scheibler* et *Mittelmeier* donnent 176—178°, *Bau* 178—179°.

En chauffant notre sucre avec de l'anhydride acétique et de l'acétate de soude, nous en avons préparé l'acétate. Il cristallise bien dans

¹⁾ Helv. 4, 789 (1921).

²⁾ Helv. 5, 445 (1922).

³⁾ E. O. v. Lippmann, Die Chemie der Zuckerarten, 3. Aufl., p. 1588.

⁴⁾ Ch. Z. 18, 1794 (1894); 21, 185 (1897); 26, 69 (1900).

l'alcool chaud et fond à 173—174°. Son pouvoir rotatoire a été déterminé dans un mélange d'alcool absolu et de chloroforme:

$$c = 2,15 \quad l = 1 \quad t = 20^\circ \quad \alpha = +2,18^\circ \quad [\alpha]_D = +101,3^\circ.$$

Le point de fusion de l'octacétylmélibiose est 170—171° selon *Scheibler* et *Mittelmeier* et selon *Bau*, et 177,5° selon *Hudson* et *Johnson*¹⁾. Ces derniers indiquent +101,9° pour le pouvoir rotatoire.

Enfin nous avons pu, grâce à l'obligeance de l'*Institut für Zucker-Industrie*, à Berlin, être mis en possession d'un échantillon de mélibiose retiré du raffinose, ce dont nous lui présentons nos sincères remerciements. Les points de fusion et de décomposition que nous avons observés chez ce produit, chez notre sucre et chez leur mélange, sont les suivants:

	Mélibiose naturel	Mélibiose synthétique	Mélange
Point de fusion	84°	85°	85°
Point de décomposition	vers 188°	vers 180°	vers 180°

L'identité des deux substances nous paraît ainsi prouvée.

Genève, Laboratoire de chimie organique de l'Université.

Sur une hétéro-lévulosane

par Amé Pletet et Jean Chavan.

(18. VIII. 26.)

Il y a quelques années²⁾, *J. Reilly* et l'un de nous ont préparé un anhydride du lévulose en chauffant ce sucre à 115—120° dans le vide. Les propriétés de cette *lévulosane*, qui sont très semblables à celles de la glucosane, leur ont fait admettre, dans sa molécule, la présence d'un noyau d'oxyde d'éthylène.

En traitant le lévulose par l'acide chlorhydrique concentré et froid, nous en avons obtenu un second anhydride, fort différent du premier; il résiste à l'action de l'eau bouillante, et ne réduit ni la liqueur de *Fehling*, ni le permanganate. Il ne contient donc pas de noyau d'oxyde d'éthylène, et sa constitution ne peut être exprimée que par l'une des trois formules suivantes:

¹⁾ Am. Soc. **37**, 2748 (1915).

²⁾ Helv. **4**, 613 (1921).

Propriétés de l'hétéro-lévulosane. — C'est une poudre amorphe et très hygroscopique. Nous n'avons pas réussi jusqu'à présent à l'obtenir à l'état cristallisé. Elle se décompose vers 190°, sans fondre. Elle ne possède aucune saveur. Elle se dissout très facilement dans l'eau, assez facilement dans la pyridine et dans les alcools méthylique et éthylique. Elle est insoluble dans l'éther, le chloroforme, le benzène, l'acétone et l'éther de pétrole.

0,1420 gr. subst. ont donné 0,2311 gr. CO₂ et 0,0784 gr. H₂O

0,1299 gr. subst. ont donné 0,2118 gr. CO₂ et 0,0720 gr. H₂O

Calculé pour C₆H₁₀O₅ C 44,42 H 6,22%

Trouvé „ 44,39; 44,47 „ 6,18; 6,20%

Cryoscopie: 0,3114 gr. subst. 9,958 gr. eau abaiss. 0,350°

0,3600 gr. subst. 9,914 gr. eau abaiss. 0,410°

0,5881 gr. subst. 13,49 gr. eau abaiss. 0,491°

0,5350 gr. subst. 15,2 gr. eau abaiss. 0,40°

Poids moléc. calculé pour C₆H₁₀O₅: 162

trouvé 165, 164, 164, 163

Pouvoir rotatoire en solution aqueuse:

$c = 3,02$; $l = 1$; $t = 24^\circ$; $\alpha = -2,00^\circ$; $[\alpha]_D = -66,23^\circ$.

L'hétéro-lévulosane ne réduit pas la liqueur de *Fehling*, même à l'ébullition; elle ne donne pas d'osazone.

Elle ne décolore pas la solution froide de permanganate.

Elle ne fermente pas avec la levure de bière.

Elle ne subit aucune altération lorsqu'on fait bouillir sa solution aqueuse pendant 3 heures.

Elle est convertie en lévulose par ébullition avec de l'acide sulfurique à 2% (osazone pt. de fus. 206°, mélange avec la phényl-glucosazone 206°). Le pouvoir rotatoire de la solution devient plus négatif, sans atteindre cependant tout-à-fait la valeur de celui du lévulose.

Elle n'est pas polymérisée lorsqu'on la chauffe à 155—160° dans le vide avec un peu de chlorure de zinc; elle se comporte à cet égard comme la maltosane.

Action du chlorure de benzoyle. — En agitant à froid une solution d'hétéro-lévulosane avec du chlorure de benzoyle et de la soude, on obtient des grumeaux qui, redissous dans l'éther et précipités par l'éther de pétrole, se transforment en flocons très blancs, formés de petits cristaux. Ceux-ci, recristallisés dans l'acide acétique, fondent à 118°.

0,1671 gr. subst. ont donné 0,4176 gr. CO₂ et 0,0705 gr. H₂O

Calculé pour C₂₇H₂₂O₈ C 68,33 H 4,68%

tribenzoate de lévulosane,

Trouvé „ 68,16 „ 4,72%

La cryoscopie montre cependant que cette formule doit être doublée:

0,3298 gr. subst. 11,80 gr. benzène abaiss. 0,155°

Poids moléc. calculé pour C₅₄H₄₄O₁₆ 948

trouvé 920

Le corps constitue donc l'hexabenzotate d'une dilévulosane; la benzoylation entraîne une dimérisation.

Pouvoir rotatoire en solution benzénique:

$$c = 2,973; t = 17^{\circ}; l = 1; \alpha = -3,619^{\circ}; [\alpha]_D = -121,72^{\circ}.$$

Ce benzoate est très soluble à froid dans le benzène, l'acide acétique glacial, le chloroforme et l'acétone, et à chaud dans les alcools méthylique et éthylique. Il n'est pas très soluble dans l'éther, et insoluble dans l'eau et dans l'éther de pétrole.

Action de l'acide chlorhydrique. — Il eût été intéressant de pouvoir préparer un chlorure d'hétéro-lévulosyle, car celui-ci aurait pu servir de point de départ à des essais de synthèse du saccharose. Nous avons en conséquence soumis l'hétéro-lévulosane à l'action de l'acide chlorhydrique concentré et froid. Nous avons ensuite éloigné l'excès d'acide en laissant séjourner la solution dans le vide sur de la chaux vive, et nous avons purifié le résidu en le dissolvant dans l'alcool méthylique et en le précipitant par l'éther sec. Nous avons obtenu des flocons blancs, dans lesquels nous avons dosé le chlore:

0,1826 gr. subst. ont donné	0,0706 gr. AgCl
Calculé pour $C_6H_{10}O_5 \cdot HCl$	Cl 17,86%
	$(C_6H_{10}O_5)_2 \cdot HCl$ „ 9,83%
Trouvé	„ 9,57%

C'est donc le chlorure d'un dimère qui s'est formé. L'acide chlorhydrique dimérise l'hétéro-lévulosane avant de se fixer à sa molécule.

L'action du chlorure et du bromure d'acétyle, que nous étudions en ce moment, donnera peut-être de meilleurs résultats.

Action de l'acide nitrique. — En traitant, à la température de $-10-15^{\circ}$, l'hétéro-lévulosane par un mélange d'acides nitrique et sulfurique, nous avons obtenu un corps qui se dépose dans l'alcool amylique chaud en beaux cristaux fusibles à 74° , et dont la teneur en azote correspond à celle d'un trinitrate:

0,1122 gr. subst. ont donné	14,6 cm ³ N ₂ (22°, 727 mm)
Calculé pour $C_6H_7O_5(NO_2)_3$	N 14,15%
Trouvé	„ 14,41%

Les propriétés de ce corps sont identiques à celles de l'hexanitrate de di-hétéro-lévulosane (voir plus loin).

On voit donc que l'hétéro-lévulosane se polymérise très facilement sous l'influence des alcalis et des acides. Il est remarquable qu'elle ne le fasse pas lorsqu'on la chauffe avec du chlorure de zinc.

Nous avons fait de nombreux essais, soit pour faire réagir le chlorure décrit ci-dessus sur les composés métalliques du glucose, soit pour condenser l'hétéro-lévulosane elle-même avec la glucosane ou la lévoglucosane. Ces essais n'ont pas encore donné de résultats bien satisfaisants; nous les poursuivons.

La di-hétéro-lévulosane.

Dans la préparation de l'hétéro-lévulosane par l'action de l'acide chlorhydrique sur le lévulose, il se forme, ainsi qu'il a été dit plus haut, dans la proportion de 30% environ, un produit accessoire. Celui-ci est un dimère de l'hétéro-lévulosane; sa formation ne saurait surprendre, puisque nous avons constaté directement l'action polymérisante des acides sur l'hétéro-lévulosane.

On peut facilement l'isoler grâce à son insolubilité dans l'alcool méthylique. Pour le purifier, il suffit de concentrer fortement sa solution aqueuse; il se dépose en gros cristaux incolores, fusibles à 266—267°.

0,1693 gr. subst. ont donné	0,2762 gr. CO ₂	et	0,0934 gr. H ₂ O
Calculé pour C ₁₂ H ₂₀ O ₁₀	C 44,42%	H	6,22%
Trouvé	„ 44,57%	„	6,41%
Cryoscopie: 0,5363 gr. subst.	10,71 gr. eau	abaiss.	0,294°
0,4936 gr. subst.	11,47 gr. eau	abaiss.	0,254°
Poids moléc. calculé pour C ₁₂ H ₂₀ O ₁₀	324		
trouvé	315, 314		

Pouvoir rotatoire en solution aqueuse:

$$c = 4,093; \quad l = 1; \quad t = 18^{\circ}; \quad \alpha = -1,78^{\circ}; \quad [\alpha]_D = -43,49^{\circ}$$

$$c = 4,28; \quad l = 1; \quad t = 18^{\circ}; \quad \alpha = -1,85^{\circ}; \quad [\alpha]_D = -43,22^{\circ}$$

La di-hétéro-lévulosane n'est pas hygroscopique. Elle est très soluble dans l'eau, presque insoluble à froid dans les alcools méthylique et éthylique, ainsi que dans l'éther, le benzène, l'acétone et le chloroforme.

Elle ne réduit pas la liqueur de *Fehling* et ne donne pas d'osazone.

Elle ne décolore pas la solution neutre et froide de permanganate.

Elle ne fermente pas avec la levure de bière.

Hexabenzotate. — Agitée à froid avec du chlorure de benzoyle et de la soude, la di-hétéro-lévulosane fournit des grumeaux blancs; on les purifie en les dissolvant dans de l'éther, en les reprecipitant par l'éther de pétrole et en les faisant cristalliser dans l'acide acétique. Point de fusion 118°. Ce corps est identique à celui que l'on obtient en benzoylant l'hétéro-lévulosane elle-même (point de fusion du mélange 118°). Les solubilités et le pouvoir rotatoire sont aussi exactement les mêmes.

0,2012 gr. subst. ont donné	0,5029 gr. CO ₂	et	0,0856 gr. H ₂ O
Calculé pour C ₃₄ H ₄₄ O ₁₆	C 68,33	H	4,68%
Trouvé	„ 68,17	„	4,76%
Cryoscopie: 0,3094 gr. subst.	11,23 gr. benzène	abaiss.	0,151°
0,4720 gr. subst.	11,20 gr. benzène	abaiss.	0,225°
Poids moléc. calculé pour C ₃₄ H ₄₄ O ₁₆	948		
trouvé	930, 955		

Pouvoir rotatoire en solution aqueuse:

$$c = 3,490; \quad l = 1; \quad t = 21,5^{\circ}; \quad \alpha = -4,275^{\circ}; \quad [\alpha]_D = -122,49^{\circ}$$

$$c = 5,122; \quad l = 1; \quad t = 23,5^{\circ}; \quad \alpha = -6,250^{\circ}; \quad [\alpha]_D = -122,02^{\circ}$$

Hexanitrate. — 5 gr. de di-hétéro-lévulosane sont dissous dans 10 gr. d'acide nitrique de densité 1,52, refroidi à $-10-15^{\circ}$; on ajoute par petites portions de l'acide sulfurique, également refroidi. Une couche huileuse vient surnager; on la sépare mécaniquement et on la triture avec de l'eau glacée. Elle ne tarde pas à se solidifier. Son poids est de 7 gr. En la faisant cristalliser dans l'alcool amylique, on obtient de beaux cristaux, fusibles à 75° .

0,1607 gr. subst. ont donné 21,6 cm³ N₂ (21^o, 725 mm)

Calculé pour [C₆H₇O₅(NO₂)₃]₂ N 14,15%

Trouvé „ 14,46%

Cryoscopie: 0,7740 gr. subst. 13,85 gr. benzène abaiss. 0,495^o

Poids moléc. calculé pour C₁₂H₁₄N₆O₂₂ 594

trouvé 584

Pouvoir rotatoire en solution benzénique:

$c = 5,21$; $l = 1$; $t = 20^{\circ}$; $\alpha = -2,162^{\circ}$; $[\alpha]_D = -41,50^{\circ}$.

Ce composé est très soluble dans le benzène, l'acétone, l'acide acétique, le chloroforme, la pyridine, l'éther, l'alcool méthylique, moins dans l'alcool éthylique, et insoluble dans l'eau et dans l'éther de pétrole.

Il est identique à celui que l'on obtient en nitrant l'hétéro-lévulosane.

Genève, Laboratoire de chimie organique de l'Université.

Sur une nouvelle décahydro-isoquinoléine

par Louis Helfer.

(18. VIII. 26.)

Encouragé par les conditions excellentes dans lesquelles s'était effectuée la synthèse de la décahydro-isoquinoléine¹⁾, j'avais essayé de l'étendre à la préparation de certains dérivés de cette base. Mais des difficultés insurmontables m'obligèrent à abandonner les travaux entrepris dans ce sens et à rechercher d'autres moyens pour arriver au but. De nouveaux essais, suffisamment avancés à l'heure qu'il est pour m'autoriser à croire en leur réussite, m'on conduit, par un tout autre procédé, à une nouvelle synthèse de la décahydro-isoquinoléine qui me paraît mériter quelque intérêt par les conclusions qu'impose son résultat final.

Parmi les imides d'acides bibasiques la succinimide et la camphorimide ont été seules réduites complètement, l'une à l'aide de sodium et d'alcool, l'autre par voie électrolytique. Le mauvais rendement en pyrrolidine à partir de la succinimide, obtenu par *A. Ladenburg*²⁾, incita *J. Schlinck*³⁾ à reprendre l'étude de cette réaction, mais malgré

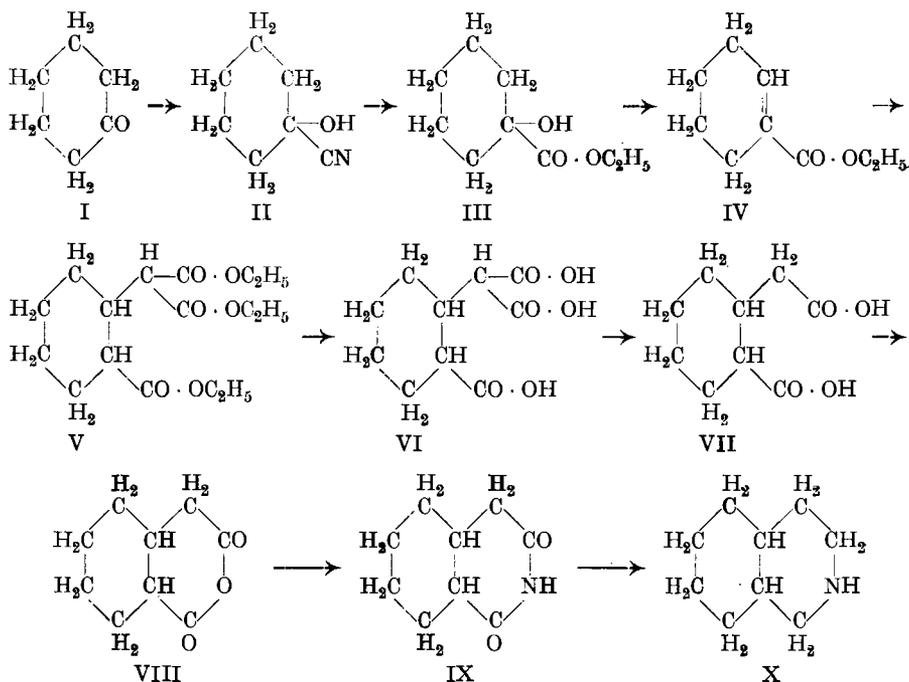
¹⁾ Helv. **6**, 795 (1923).

²⁾ B. **20**, 2215 (1887).

³⁾ B. **32**, 951 (1899).

l'emploi d'alcool amylique les efforts de cet auteur ne furent pas couronnés de succès. Ces précédents peu encourageants ne m'ont pas empêché de traiter l'imide trans-hexahydro-homophthalique selon ce procédé et de la transformer ainsi d'une manière satisfaisante en décahydro-isoquinoléine.

La marche de cette synthèse est indiquée par les schémas suivants :



A l'examen, les propriétés chimiques et les résultats de l'analyse élémentaire de la base X concordaient avec ceux d'une isoquinoléine décahydrogénée. Mais en comparant ce produit avec la base que j'ai décrite en son temps (loc. cit.), je dus cependant constater qu'elle en était tout à fait différente. Cette différence me semble ne pouvoir s'expliquer que par des considérations d'ordre stéréochimique.

Le point de départ pour la préparation de la première décahydro-isoquinoléine avait été l'acide homo-o-hexahydrophénylène-diacétique provenant lui-même de l'hydrogénation catalytique de l'acide homo-o-phénylène-diacétique. Il faut déduire des travaux de *F. Eisenlohr* et *R. Polenska*¹⁾ ainsi que de ceux de *W. Hüchel*²⁾ que le produit utilisé pour cette synthèse était l'isomère *cis* de l'acide en question. Son emploi rendait par conséquent possible l'obtention d'une *cis*-décahydro-isoquinoléine. Cette déduction se trouve sérieusement appuyée

¹⁾ B. 57, 1643 (1924).

²⁾ A. 441, 1 (1925).

par le fait qu'une base identique en tous points résulte de l'hydrogénation catalytique, en présence de platine colloïdal, de l'isoquinoléine¹⁾, de la 6-méthoxy- et de la 6-oxy-1, 2, 3, 4-tétrahydro-isoquinoléine²⁾, substances dans lesquelles la position mutuelle des deux noyaux implique avant tout la formation d'un isomère *cis*.

La base qui fait l'objet de la présente publication est le produit de réduction d'une imide préparée à partir des isomères *trans* de l'anhydride et de l'acide hexahydro-homophtaliques, déjà caractérisés comme tels dans la littérature³⁾, mais obtenus suivant une nouvelle méthode. Il est donc plus que probable que cette réaction a fourni une *trans*-décahydro-isoquinoléine.

Ainsi aurait été réalisée, sauf erreur pour la première fois, la synthèse de deux isomères d'un corps de la série hétérocyclique dont la cause de l'isomérisation résiderait en une différence de disposition des deux cycles dans l'espace, différence du même genre que celle qui existe entre les deux décalines.

PARTIE EXPÉRIMENTALE.

Éther éthylique de l'acide cyclohexanol-1-carbonique-1 (III).

J'ai préparé la cyanhydrine II selon les indications de A. J. Ultee⁴⁾ pour la transformer ensuite d'après K. v. Auwers et K. Krollpfeiffer⁵⁾ en éther cyclohexanol-1-carbonique-1 avec un rendement moyen de 70%. Point d'ébullition 96°—97° sous 12 mm.

Éther éthylique de l'acide cyclohexène-1-carbonique-1 (IV).

La déshydratation de l'éther-sel III à l'aide de pentachlorure de phosphore a été opérée sans difficulté sur plus de 120 gr. de substance à la fois. Le produit rectifié distillait entre 91° et 93° sous 13 mm. Les traces de substances chlorées qu'il renferme toujours n'ont pas nuï à son emploi ultérieur.

Éther triéthylique de l'acide 2-carboxy-cyclo-hexyl-malonique (V).

Ce composé résulte de l'addition de l'éther malonique à la double liaison du dérivé cyclohexénique IV. Voici comment on peut l'obtenir:

On ajoute à froid, par petites portions et en agitant, 100 gr. d'éther cyclohexène-carbonique à de l'éther malonique sodé préparé à partir de 15 gr. de sodium, 190 gr. d'alcool éthylique absolu et 104 gr. de malonate d'éthyle. Le mélange gélatineux se liquéfie petit à petit pour donner une solution limpide de couleur jaune. Après dix heures d'ébullition au bain-marie, l'excès d'alcool est enlevé par distillation et le résidu visqueux jaune-orangé est versé avec précaution dans la quantité nécessaire d'acide sulfurique à 10%, refroidi par de la glace.

¹⁾ A. Skita, B. 57, 1982 (1924). ²⁾ Travaux inédits.

³⁾ A. Windaus, W. Hüchel, G. Revery, B. 56, 93 (1923).

⁴⁾ R. 28, 19 (1909). ⁵⁾ B. 48, 1389 (1915).

L'huile qui se sépare est reprise par de l'éther et la solution étherée séchée sur du carbonate de potassium fondu. A la suite de deux distillations fractionnées dans le vide, j'ai obtenu 82 gr. d'une fraction bouillant entre 179° et 185° sous 12 mm. C'est l'éther 2-carboxy-cyclohexyl-malonique presque pur. Les fractions inférieures contiennent les deux éthers-sels qui n'ont pas réagi et que l'on peut condenser à nouveau en présence d'éthylate de soude. Il y a ainsi moyen d'améliorer le rendement peu élevé (environ 40%) d'une seule opération. Point d'ébullition 181°—183° sous 12 mm.

0,1400 gr. subst. ont donné	0,3132 gr. CO ₂	et	0,1028 gr. H ₂ O
Calculé pour C ₁₆ H ₂₆ O ₆	C 61,11	H	8,34%
Trouvé	„ 61,01	„	8,22%

Acide 2-carboxy-cyclohexyl-malonique (VI).

J'ai saponifié 81 gr. d'éther triéthylique V à l'aide d'une solution de 45 gr. de potasse caustique dans 36 cm³ d'eau. La réaction très vive est terminée par un chauffage d'une demi-heure à l'ébullition. L'acide retiré de la solution alcaline cristallise facilement de sa solution aqueuse concentrée. Il fond avec décomposition entre 143° et 144°.

0,1071 gr. subst. ont donné	0,2043 gr. CO ₂	et	0,0593 gr. H ₂ O
Calculé pour C ₁₀ H ₁₄ O ₆	C 52,15	H	6,13%
Trouvé	„ 52,03	„	6,20%

Acide et anhydride trans-hexahydro-homophtaliques (VII et VIII).

L'acide malonique substitué VI perd facilement de l'anhydride carbonique pour donner de l'acide trans-hexahydro-homophtalique. Il suffit pour cela de le chauffer pendant une demi-heure à 190°—200° dans un bain d'huile. On peut aussi l'obtenir par saponification et décarboxylation simultanées de l'éther-sel V, mais il est préférable d'exécuter les deux opérations séparément. L'acide se laisse purifier par recristallisation dans l'eau, accompagnée d'un traitement au noir animal. Son point de fusion est 157°.

0,1008 gr. subst. ont donné	0,2143 gr. CO ₂	et	0,0679 gr. H ₂ O
Calculé pour C ₉ H ₁₄ O ₄	C 58,03	H	7,58%
Trouvé	„ 57,98	„	7,54%

L'éther diméthylique de cet acide est un liquide incolore et sans odeur marquée qui bout entre 140° et 141° sous 15 mm.

0,1244 gr. subst. ont donné	0,2815 gr. CO ₂	et	0,0933 gr. H ₂ O
Calculé pour C ₁₁ H ₁₈ O ₄	C 61,64	H	8,47%
Trouvé	„ 61,71	„	8,39%

L'anhydride trans-hexahydro-homophtalique a été obtenu sous la forme de petites aiguilles incolores par cristallisations répétées dans l'éther absolu. Point de fusion 82°¹⁾.

¹⁾ Les points de fusion de l'anhydride et de l'acide concordent avec ceux trouvés par A. Windaus, W. Hüchel et G. Revery (loc. cit.).

0,1478 gr. subst. ont donné	0,3485 gr. CO ₂	et	0,0980 gr. H ₂ O
0,1631 gr. subst. ont donné	0,3843 gr. CO ₂	et	0,1070 gr. H ₂ O
Calculé pour C ₉ H ₁₂ O ₂	C 64,25		H* 7,20%
Trouvé	„ 64,31; 64,26		„ 7,42; 7,34%

trans-Hexahydro-homophtalimide (IX.)

Sous l'action de la chaleur le sel d'ammonium de l'acide VII, ainsi qu'un mélange d'anhydride VIII et d'urée, se transforment en imide IX. Dans les deux cas il suffit de chauffer jusqu'à cessation complète du dégagement gazeux. La solution du produit de réaction dans l'alcool bouillant, traitée au noir animal, dépose par refroidissement de belles paillettes blanches qui fondent à 187°.

0,2190 gr. subst. ont donné	16,7 cm ³ N ₂	(17°; 729 mm.)
Calculé pour C ₉ H ₁₃ O ₂ N	N 8,38%	
Trouvé	„ 8,61%	

trans-Décahydro-isoquinoléine (X).

7 gr. d'imide trans-hexahydro-homophtalique ont été dissous dans 600 cm³ d'alcool amylique absolument pur et sec. J'ai introduit dans cette solution bouillante 55 gr. de sodium bien nettoyé de façon à maintenir une réaction aussi énergique que possible. Les derniers restes du métal n'ont disparu qu'après addition d'une quantité supplémentaire de 100 cm³ d'alcool. L'opération terminée, la solution chaude était parfaitement limpide et incolore. Elle s'est solidifiée par refroidissement. Des deux couches qui se sont formées par dissolution de la masse dans 450 cm³ d'eau, celle contenant l'alcool a été agitée avec 75 cm³ d'acide chlorhydrique concentré et ensuite traitée à la vapeur d'eau pour chasser l'alcool amylique. En évaporant à sec au bain-marie la solution acide restée dans le ballon à distiller, j'ai obtenu un mélange de sels renfermant le chlorhydrate d'une base organique. Celle-ci a été libérée en décomposant à froid la solution aqueuse concentrée de son sel par de l'alcali. Extraite par l'éther et séchée sur de la potasse caustique, elle a été distillée dans le vide. J'ai recueilli, à côté d'un faible résidu, les fractions passant entre 79°—85° (1,8 gr.) et 85°—87° (0,3 gr.) sous 12 mm., qui étaient toutes les deux de la nouvelle décahydro-isoquinoléine pratiquement pure (rendement environ 36%). C'est une base incolore, à odeur caractéristique, relativement peu soluble dans l'eau et qui bout entre 81° et 83° sous 12 mm. J'en ai préparé la nitrosamine qui par la réaction de *Liebermann* fournit une belle coloration bleue. Envers le nitrate d'argent ammoniacal et le permanganate de potasse elle se comporte comme son isomère (loc. cit.).

0,1630 gr. subst. ont donné	0,4642 gr. CO ₂	et	0,1775 gr. H ₂ O
0,2658 gr. subst. ont donné	24,15 cm ³ N ₂	(19°; 717 mm.)	
Calculé pour C ₉ H ₁₇ N	C 77,61	H 12,32	N 10,07%
Trouvé	„ 77,67	„ 12,19	„ 10,02%

A première vue, l'aspect des sels des deux décahydro-isoquinoléines est fort semblable, mais le tableau suivant met en évidence les différences de leurs points de fusion:

	cis-Décahydro- isoquinoléine	trans-Décahydro- isoquinoléine
Point d'ébullition de la base	97—98° sous 15 mm	81—83° sous 12 mm
Point de fusion du chlorhydrate . .	176°	216°
Point de fusion du picrate	144°	159—160°
Point de fusion du chloroplatinate .	201°	188—189°

Les mélanges de ces sels fondent tous d'une façon peu précise à des températures situées entre les deux points de fusion extrêmes.

Ne disposant que de très peu de substance, je n'ai pu faire qu'un seul essai de transposition des isomères. Chauffées en tube scellé et en présence d'acide chlorhydrique pendant douze heures à 200°—210° les deux bases n'ont pas changé leurs propriétés.

Genève, Laboratoire de chimie organique de l'Université.

Über die Reaktion von Di-benzoyl-peroxyd mit Jod

von Hans Erlenmeyer.

(19. VIII. 26.)

Die folgenden Untersuchungen mit Di-benzoyl-peroxyd bilden eine Fortsetzung der mit Di-acetyl-peroxyd, Acetpersäure und Acetylbenzoyl-peroxyd ausgeführten Experimente¹⁾ und sollten insbesondere zeigen, ob die von *H. Wieland* und *F. G. Fischer*²⁾ beobachtete Bildung von Jodbenzol aus Di-benzoyl-peroxyd und Jod den von *Fr. Fichter*³⁾ in seinen Arbeiten über die *Kolbe'sche* Synthese und die thermische Zersetzung von Peroxyden vertretenen Ansichten widerspricht.

Bei den ersten Versuchen (1), welche eine Orientierung über die von *Wieland* nur kurz angedeutete Reaktion zum Ziele hatten, wurde folgendermassen verfahren:

In einem mit Steigrohr versehenen, 250 cm³ fassenden Rundkolben befinden sich 2 gr Jod⁴⁾, während durch das Steigrohr in kleinen Por-

¹⁾ Helv. **8**, 792 (1925); **9**, 144 (1926).

²⁾ A. **446**, 61 (1925).

³⁾ Helv. **1**, 146 (1918); s. die Zusammenfassung Chem. Weckblad **23**, 302 (1926); J. chim. phys. **23**, 481 (1926).

⁴⁾ Sowohl das Jod wie das Di-benzoyl-peroxyd haben 14 Tage über Phosphor-pentoxyd gestanden. Das Peroxyd war zuerst aus Schwefelkohlenstoff umkrystallisiert worden und lag in kleinen Krystallen vom Smp. 109° vor.

tionen Di-benzoyl-peroxyd zugeführt wurde, das auf dem gelinde erwärmten Boden des Kolbens sich zersetzte. Nach einiger Zeit verblassten und verschwanden die Joddämpfe, was auf den vollständigen Verbrauch des Jods hinwies. Die Aufarbeitung durch Destillation mit Wasserdampf ergab eine nicht unbeträchtliche Ausbeute¹⁾ an Jodbenzol vom Sdp. 189°.

Im Falle einer weitgehenden Dissoziation der Peroxydmolekel im Augenblick der Explosion sollte es möglich sein, die Dissoziationsprodukte, die freien Radikale, auch im Gasraum durch Joddämpfe abzufangen. Darum wurde folgender Versuch (2) angestellt.

An einem 250 cm³ fassenden Rundkolben aus Jenenser Glas waren am Boden im Abstand von 3 cm voneinander zwei Ausstülpungen angebracht mit je einem Volumen von ca. 3 cm³. Jod und Peroxyd konnten so völlig getrennt und unabhängig voneinander erhitzt werden. Zuerst wurde das Jod verflüchtigt, so dass der ganze Kolben mit dichten violetten Dämpfen angefüllt war; durch gelindes Erwärmen wurde hierauf das (infolge seiner Trocknung sehr brisante) Peroxyd zur Explosion gebracht und in den Joddampf hineingeschossen. Der Kolben war mit einem langen gewundenen Steigrohr versehen, in dem sich die bei der Explosion gebildeten Dämpfe kondensierten. Bei dieser Arbeitsweise wurde jedoch nie Jodbenzol, sondern stets nur Diphenyl erhalten.

Dies würde bedeuten, dass eine Reaktion der Produkte der Explosion des Peroxyds mit Jod nicht stattfindet, so dass sich die Annahme einer direkten Umsetzung des noch unveränderten Peroxyds mit Jod zur Erklärung der Bildung von Jodbenzol im Versuch (1) aufdrängt.

Um eine solche zu erkennen, wurde in den folgenden Versuchen Jod mit Di-benzoyl-peroxyd von Anfang an vermischt und in einem Kolben erwärmt. Dabei konnte man je nach der Art des Erhitzens verschiedene Reaktionsbilder beobachten. Einmal, bei sehr vorsichtigem Erhitzen, erfährt das Jod unter dem Einfluss des Di-benzoyl-peroxyds eine Schmelzpunktsdepression und es kommt schnell zur Bildung einer völlig homogenen Schmelze. Lässt man jetzt erkalten, so krystallisiert das Peroxyd teilweise in langen strahligen Krystallen wieder aus. Beim weiteren Erhitzen wird jedoch nach einiger Zeit eine Zersetzung eingeleitet, kenntlich am Auftreten von Gasblasen aus der Schmelze. Beim Entfernen der Flamme geht alsdann die Reaktion ruhig weiter, bis die Schmelze nach 1—2 Minuten ins Sieden kommt, ohne dass eine Explosion, d. h. eine erhebliche Gasbildung eintritt.

Die Aufarbeitung der Reaktionsmasse gibt stets eine reiche Ausbeute an Jodbenzol.

¹⁾ Es entsteht mehr Jodbenzol, als dem bei der Explosion von Di-benzoyl-peroxyd als Nebenprodukt erhaltenen Benzol (Helv. 9, 151 (1926)) entspricht.

Bei anderen Versuchen, bei denen die Mischung von Jod mit Di-benzoyl-peroxyd rasch und rücksichtslos erhitzt wurde, traten heftige Explosionen ein. Die Explosionsgase waren dabei mehr oder weniger durch Joddämpfe verfärbt. Die Aufarbeitung solcher Versuche ergab dort, wo die Bildung einer Schmelze hatte vermieden werden können, stets nur Diphenyl und keine Spur Jodbenzol. Begreiflicherweise ist es schwierig, wenn man nicht direkt den Apparat von Versuch (2) benutzt, das vorgängige Schmelzen gänzlich auszuschliessen, so dass häufig Übergangsformen beobachtet werden. Zum quantitativen Studium der Reaktion wurden stets sorgfältigst getrocknete Gefässe und über Phosphorperoxyd getrocknete Präparate angewandt. Die Explosionsgase und die Luft des Kolbens wurden in einem Glasgasometer über Wasser aufgefangen und das so erhaltene Gas dann einer Gasanalyse unterworfen zur Bestimmung des entstandenen Kohlendioxyds. Die bei der Reaktion gebundene Jodmenge wurde durch Rücktitration des Anteils bestimmt, der von der bekannten angewandten Menge Jod unverbraucht geblieben war. Es wurden je 0,5 gr Di-benzoyl-peroxyd mit 1 gr Jodpulver verrieben, statt ber. 0,524 gr J_2 auf 0,5 gr $C_{14}H_{10}O_4$. Der Überschuss an Jod ist nicht notwendig, erhöht aber durch Milderung der Explosionsgefahr die Reproduzierbarkeit der Versuche, die sich sonst nur ausserordentlich schwer in die gewünschten Bahnen lenken lassen.

Art der Reaktion	cm ³ CO ₂ theor. 92,5 cm ³ (0° 760 mm)	Bei der Explosion verbrauchtes Jod ¹⁾
1. Ganz ohne Explosion	24,4	14
2. Etwas stärkeres Sieden . . .	32,4	18
3. Heftige Explosion nach vor- heriger Schmelze	71	23,5
4. Desgleichen	75	24
5. Heftige Explosion <i>ohne</i> vor- herige Schmelze	78	3

Aus sechs Versuchen mit im ganzen 3 gr Di-benzoyl-peroxyd, entsprechend 1,909 gr C_6H_5 , mit mässig heftiger Reaktion konnten isoliert werden:

- 1,4 gr Jodbenzol (entspr. 0,528 gr C_6H_5)
- 1,5 gr Benzoesäure (entspr. 0,946 gr C_6H_5)

Nur durch Geruch feststellbar waren Spuren von Diphenyl und Benzol.

Von 77% der mit dem Di-benzoyl-peroxyd eingeführten C_6H_5 -Radikale ist der Verbleib feststellbar, oder die Zersetzungsprodukte von

¹⁾ Angedrückt in cm³ 0,1-n. $Na_2S_2O_3$ -Lösung; die gesamte angewandte Jodmenge entspricht 78,78 cm³ 0,1-n. $Na_2S_2O_3$, die auf 0,5 gr Di-benzoyl-peroxyd berechnete 41,28 cm³.

0,7 gr Peroxyd bleiben unbekannt. Den 77% nachweisbaren Phenylgruppen entsprechen die zu ca. 76% entbundenen Kohlendioxydmolekel.

Merkwürdig bleibt die grosse Menge von Benzoesäure aus Präparaten, die praktisch frei von jeder Feuchtigkeit waren. Man muss sich demnach vorstellen, dass ein Teil des Materials zugunsten der Bildung von Benzoesäure aus $C_6H_5 \cdot COO$ dehydrogeniert und in hochmolekulare Verbindungen übergeführt wird. Infolge mangelnder Kenntnis jener Produkte ist es aber zurzeit unmöglich, eine brauchbare Gleichung über den Verlauf der Reaktion aufzustellen und zu ermitteln, ob sie sich vielleicht in einem dem von *H. Gelissen*¹⁾ so häufig bewiesenen Schema ähnlichen Sinne abspielt.

Das ganze Reaktionsbild erinnert nun sehr stark an die Ergebnisse, wie sie *H. Wieland* und *F. G. Fischer*²⁾ in ihrer Arbeit erhalten haben in Versuchen, bei denen Silberbenzoat mit Jod umgesetzt wurde. Für diese Versuche haben die Autoren überzeugend dargetan, dass die Beteiligung freier Radikale auszuschliessen ist und dass eine primäre Additionsverbindung angenommen werden muss. Mit demselben Recht glaube ich für die hier mitgeteilten Versuche über die Bildung von Jodbenzol aus Jod und Di-benzoyl-peroxyd den Schluss ziehen zu dürfen, dass kein zwingender Grund vorhanden ist, freie Radikale als Träger der Reaktion anzunehmen. Insbesondere ist ein Abfangen der freien $C_6H_5\cdot$ bzw. $C_6H_5 \cdot COO$ -Radikale aus den im Augenblick der Explosion sich bildenden Gasen durch Joddämpfe nicht möglich gewesen³⁾, so dass als primäre Reaktion die Addition der Peroxydmolekel an Jod, gekennzeichnet durch die Verflüssigung der Reaktionsmasse, angenommen werden muss. Die Bildung von Jodbenzol aus Di-benzoyl-peroxyd und Jod steht demnach in keinem direkten Zusammenhang mit der explosiven Zersetzung des Peroxyds in Diphenyl und Kohlendioxyd.

Basel, Anstalt für Anorganische Chemie, August 1926.

¹⁾ Vgl. *H. Gelissen* und *P. Hermans*, B. **58**, 287 (1925); **59**, 662 (1926).

²⁾ loc. cit. S. 67.

³⁾ Es sei noch bemerkt, dass beim Erwärmen von Di-benzoyl-peroxyd und Jod in Benzollösung auf dem Wasserbade gleichfalls Jodbenzol gebildet wird; dort kann eine direkte, durch das Peroxyd als Oxydationsmittel unterstützte Substitution des Benzols in Frage kommen.

Pufferstudien II. Titerbestimmung von Pufferlösungen

von A. Augsberger.

(24. VIII. 26.)

Die Herstellung von Pufferlösungen ist, da deren Gebrauch für die Untersuchungen von tierischen und pflanzlichen Flüssigkeiten, speziell aber auch der Enzyme unumgänglich nötig ist, für die Laboratorien, die sich mit derartigen Problemen beschäftigen, beinahe ebenso wichtig, wie die Herstellung der üblichen Normallösungen für die Titration. Bei letzteren kann man sich bekanntlich in der Art helfen, dass man an Stelle von Lösungen mit Normaltiter solche ungefähr gleichen Gehalts herstellt, deren Beziehung zur Normalität bestimmt, und durch Anwendung des Titerfaktors die Lösungen ebenso wie genaue Normallösungen verwendet. Die Frage, ob man in ähnlicher Weise bei Pufferlösungen verfahren kann, ist daher praktisch wichtig, umso mehr als die Herstellung z. B. von Natriumphosphat mit konstantem Krystallwassergehalt als Ausgangsmaterial eine namentlich für den Anfänger nicht ganz leichte und stets zeitraubende Aufgabe ist, und sich auch gelegentlich in der Literatur divergierende Angaben über die Bereitung dieser Lösungen finden.

Wir betrachten also im folgenden ein *lege artis* hergestelltes, genaues und ein verstimmtes Puffergemisch, bei welchem die beiden Ausgangslösungen eine nicht allzugrosse Abweichung vom vorgeschriebenen Gehalt zeigen. (Hierunter fällt natürlich nicht eine Verunreinigung der Lösungen durch fremde Stoffe, etwa einen kleinen Gehalt des primären Phosphats an sekundärem. In diesem Fall tritt die im folgenden abzuleitende Parallelverschiebung der Pufferkurve nicht auf, sondern eine Richtungsänderung an einem der beiden Enden, wovon man sich durch den Vergleich der von *Sørensen* zuerst¹⁾ publizierten mit den später²⁾³⁾ korrigierten Phosphatwerten überzeugen kann.)

Ein genaues Puffergemisch bestehe aus $p \text{ cm}^3$ einer saureren und aus $s \text{ cm}^3$ einer alkalischeren Ausgangslösung gleicher Molarität (z. B. primäres und sekundäres Phosphat, je $m/15$). Das Mischungsverhältnis q und ebenso das Molverhältnis M_1 dieses Gemisches, von dem ja die p_H abhängt, ist dann $= p/s$.

Ein verstimmtes Gemisch aus $p \text{ cm}^3$ der saureren und $s \text{ cm}^3$ der alkalischeren Lösung, deren jede von der vorgeschriebenen Molarität etwas abweicht, ist dadurch charakterisiert, dass sein Molverhältnis M_2 nicht gleich dem Mischungsverhältnis q ist, sondern erst gefunden

¹⁾ Bioch. Z. **21**, 131 (1909).

²⁾ Bioch. Z. **22**, 352 (1909).

³⁾ Erg. d. Physiol. **12**, 393 (1912).

wird durch Multiplikation des Mischungsverhältnisses mit einem Faktor f . Der Faktor ist analog dem Titer der Normallösungen (z. B. prim. Phosphat $m/14$, sek. Phosphat $m/16$, $f = \frac{16}{14} = 1,143$).

Für die vorliegende Frage lassen sich nun die von *Sørensen*¹⁾ und *Michaelis*²⁾ angegebenen Puffergemische in zwei grosse Gruppen teilen:

1. Solche, bei denen die H^+ -Ionen-Konzentration proportional dem Molverhältnis ist. Hierher gehören das Acetat-, das Ammoniak-Ammoniumchlorid- und vor allem das Phosphatgemisch.

2. Solche, bei denen die H^+ -Ionen-Konzentration in komplizierterer Weise vom Molverhältnis abhängt; sie müssen elektrometrisch geeicht werden, wie es *S.P. Sørensen* in klassischer Weise durchgeführt hat. Darunter fallen das Citrat-, das Borat- und das Glykokollgemisch.

Für die *erste Hauptgruppe* der Gemische gilt die einfache Beziehung:

$$(1) \quad H^+ = k \cdot M$$

wo k eine Konstante ist (Dissoziationskonstante der schwachen Säure oder Base oder des primären Phosphats), M das Molverhältnis.

Das richtige Gemisch hat also die p_H :

$$(2) \quad p_{H1} = -\log k - \log M_1 = -\log k - \log q$$

Das verstimmt Gemisch hat die p_H :

$$(3) \quad p_{H2} = -\log k - \log M_2 = -\log k - \log q - \log f$$

Die p_H -Differenz beider Gemische ist

$$(4) \quad p_{H1} - p_{H2} = \log f.$$

Dies besagt: Trägt man einmal die p_H eines richtigen Gemisches als Funktion seines Mischungsverhältnisses q (bezw. der *Sørensen*'schen Mischungszahl $z = \frac{10}{q+1}$) auf, zum andern die p_H eines verstimmt Gemisches als Funktion von q , so ist die Pufferkurve des letzteren in toto parallel verschoben gegenüber der des richtigen. Mit anderen Worten: Die p_H eines f -fach verstimmt Acetat-, Phosphat-, Ammoniak + Ammoniumchloridgemisches ist bei jedem Mischungsverhältnis q um den gleichen Betrag (nämlich $\log f$) von der p_H eines richtigen Gemisches von gleichem q verschieden.

Für die Praxis geht daraus hervor, dass diese drei Puffergemische innerhalb des Bereichs, in dem sie überhaupt als gute Puffer funktionieren, auch dann mit voller Genauigkeit verwendet werden können, wenn die molaren Konzentrationen ihrer Ausgangslösungen nicht genau der vorgeschriebenen entsprechen. Man hat dann nur ihren p_H -Titer (d. i. $\log f$) in folgender Weise zu bestimmen: die p_H des verstimmt Gemischs bei irgendeinem Mischungsverhältnis q (wobei man eine Stelle mit steilem Verlauf der Pufferkurve wählt) wird ein einziges Mal gegen

¹⁾ Bioch. Z. **21**, 131 (1909).

²⁾ Erg. d. Physiol. **12**, 393 (1912).

³⁾ Handb. d. bioch. Arbeitsmeth. v. *Abderhalden*, **3**, 1337 (1910).

eine Normalelektrode gemessen und ihre Differenz gegen den aus der Pufferkurve entnommenen Sollwert eines richtigen Gemischs vom gleichen Mischungsverhältnis q gezogen. Dieser Betrag ist als additiver p_H -Titer des verstimmtten Gemischs jeder p_H hinzu zu zählen, die man aus der Hauptkurventafel *Sørensen's* für das richtige Gemisch von gleicher Mischungszahl entnimmt.

Kommt es nur darauf an, mit dem verstimmtten Gemisch durch Bereitung einer Reihe p_H -Unterschiede zu messen, so sind natürlich diese ohne Korrektur genau.

Wir haben der Einfachheit halber die strenge Gültigkeit der Gleichung (1) angenommen, obwohl wir uns dessen bewusst sind, dass einmal die Gegenwart von gleichzeitig vorhandenen anderen Ionen die Aktivität der Lösungen beeinflusst, ferner auch die Verdünnung der Lösungen die p_H verschiebt.

Dass es zum Beispiel nicht gleichgültig ist, ob man primäres Kalium- oder Natriumphosphat verwendet, lehrt ein Vergleich der Zahlen von *Michaelis*¹⁾ und *Sørensen*²⁾ in folgender Tabelle. Die erste Spalte gibt das Mischungsverhältnis q , die zweite die *Sørensen's*che Mischungszahl z , die dritte die p_H -Werte nach *Michaelis* für ein $m/3$ Gemisch aus primärem und sekundärem Natriumphosphat bei 18° , die vierte Spalte die p_H -Werte aus *Sørensen's* Hauptkurventafel für ein Gemisch aus $m/15$ primärem Kalium- und sekundärem Natriumphosphat bei 18° , die letzte Spalte endlich die Differenz zwischen dem Natrium-Natrium- und dem Kalium-Natriumsalzgemisch.

q	$z = \frac{10}{q + 1}$	$\text{NaH}_2\text{PO}_4 + \text{Na}_2\text{HPO}_4$ nach <i>Michaelis</i> p_H	$\text{KH}_2\text{PO}_4 + \text{Na}_2\text{HPO}_4$ nach <i>Sørensen</i> p_H	Δp_H
32/1	0,30	5,19	5,35	0,16
16/1	0,59	5,49	5,66	0,17
8/1	1,11	5,80	5,92	0,16
4/1	2,00	6,10	6,24	0,14
2/1	3,33	6,40	6,53	0,13
1/1	5,00	6,70	6,81	0,11
1/2	6,67	7,00	7,10	0,10
1/4	8,00	7,30	7,38	0,08
1/8	8,89	7,60	7,68	0,08
1/16	9,41	7,92	7,97	0,05
1/32	9,70	8,21	8,25	0,04

Wie man sieht, ist die p_H des Kalium-Natriumsalzgemischs umso stärker nach dem alkalischen hin verschoben gegenüber der des Natrium-Natriumsalzgemischs, als das Gemisch Kaliumion enthält. Die Er-

¹⁾ Handb. d. biochem. Arbeitsmeth. v. *Abderhalden* 3, 1337 (1910).

²⁾ Erg. d. Physiol. 12, 393 (1912).

klärung hierfür liegt in dem von *Michaelis* und *Krüger*¹⁾ erhobenen Befund, wonach der Zusatz von Natriumchlorid die p_H eines Puffergemischs stärker herabsetzt als der von Kaliumchlorid.

Es wäre demnach verkehrt, den oben definierten p_H -Titer mittels der Formel $H^+ = 2,0 \cdot 10^{-7} \frac{\text{prim.-Phosphat}}{\text{sek.-Phosphat}}$ zu berechnen, die dazu noch für Natrium-Natriumphosphat von $m/3$ Konzentration nur angenähert gilt, weil diese Formel nicht für den Einfluss der Natrium- und Kaliumionen in der Lösung korrigiert ist. Hingegen ist dies empirisch durch die Eichungen *Sørensen's* geschehen, somit auch die p_H -Berechnung mittels der aus der Hauptkurventafel entnommenen Werte richtig.

Über die Verdünnung haben ebenfalls *Michaelis* und *Krüger*¹⁾ Versuche angestellt, wir geben folgende Zahlen wieder.

Phosphatgemisch: $m/15$ KH_2PO_4 5 cm^3 + $m/15$ Na_2HPO_4 5 cm^3	
unverdünnt	6,813 p_H
1/2 verdünnt	6,904 „
1/5 „	6,990 „
1/20 „	7,069 „
1/50 „	7,088 „

Ihr Einfluss wird ja allgemein durch Anwendung grosser Puffermengen und durch Auffüllen der zu vergleichenden Lösungen auf gleiche Volumina herabgedrückt. Die Bedeutung der Pufferkonzentration überhaupt geht ja aus den Untersuchungen von *Moser*²⁾ hervor, die hier kürzlich publiziert wurden.

Aus der *zweiten Hauptgruppe* zeigen die von *Sørensen* angegebenen Citrat-, Borat- und Glykokollgemische die analytisch verwickelten Kurven von Salz-Säure- bzw. Salz-Basenmischungen, deren p_H nicht einfach proportional dem Mischungsverhältnis ist. Für diese Gruppe ist es daher nicht möglich, mit einem p_H -Titer zu arbeiten, man muss vielmehr hier die Ausgangslösungen mit aller Genauigkeit herstellen. Interessant scheint uns der Vergleich des Glykokoll-Gemisches mit dem Ammoniak-Ammoniumsalzgemisch, für welches diese Proportionalität gilt. Offenbar ist bezüglich der basischen Eigenschaften das Glykokoll nicht einfach als Substitutionsprodukt des Ammoniaks aufzufassen. Ohne uns auf die Frage nach der Konstitution der Aminosäuren, die ja namentlich in jüngster Zeit durch die Arbeiten von *Pfeiffer* gefördert worden ist, einzulassen, möchten wir hierin nur einen Hinweis erblicken, dass namentlich die konzentriertere Glykokoll-Lösung vielleicht nicht nur eine Molekelart, sondern mehrere im Gleichgewicht vorhandene Formen enthält, wofür ja auch andere Daten sprechen.

Basel, Physiologisch-chemische Anstalt der Universität.

¹⁾ Bioch. Z. **119**, 322 (1921).

²⁾ Helv. **9**, 414 (1926).

Das Schublehrenkolorimeter und die Bestimmung kleinster Mengen von Ammoniak, Nitrit, Blei und Eisen

von August L. Bernoulli.

(20. VIII. 26.)

Im folgenden soll ein nach neuen Prinzipien gebautes Präzisions-Kolorimeter für analytisch-chemische Untersuchungen in Technik und Wissenschaft beschrieben werden¹⁾.

Zum Eingang sei an das Grundprinzip kolorimetrischer Bestimmung erinnert: Nach dem *Beer'schen* Absorptionsgesetz ist die Farbtiefe zweier verschieden konzentrierter Lösungen im durchfallenden (weissen) Licht dann photometrisch gemessen gleich, wenn für jede Lösung das Produkt aus Konzentration und Dicke der durchstrahlten absorbierenden Flüssigkeitsschicht gleich gross ist. Wenn also beispielsweise für zwei Kupferoxydammoniaklösungen durch Änderung einer der Schichtdicken l oder l' auf gleiche Helligkeit eingestellt wurde im Gesichtsfeld des Kolorimeters, so wird $C \cdot l = C' \cdot l'$. Somit kann man aus der bekannten Konzentration C der Standardlösung und den zwei Schichtdicken die gesuchte Konzentration C' der zu bestimmenden Lösung und daraus den Kupfergehalt der Probe mit derselben absoluten Genauigkeit bestimmen, mit der die Standardlösung hergestellt worden ist. Die mit Präzisions-Kolorimetern erreichbare relative Genauigkeit einer Serie kolorimetrischer Bestimmungen untereinander ist dagegen weit höher. Man wird demgemäss die kolorimetrische Analyse anwenden entweder um Zeit und Material zu sparen gegenüber analogen titrimetrischen oder gravimetrischen Bestimmungen, insbesondere bei Serienanalysen, oder man wird sie da anwenden, wo sehr kleine Substanzmengen relativ sehr genau bestimmt werden müssen. Ferner darf hervorgehoben werden, dass kolorimetrische Bestimmungen auch ohne jede chemische Vorbildung durchgeführt werden können, sobald die Standardlösungen ein einziges Mal von einem Sachverständigen hergestellt worden sind. Es ist daher kein Wunder, dass sich neuerdings namentlich in Deutschland und in den Vereinigten Staaten die kolorimetrische Analyse immer neue Anwendungsgebiete erobert hat, ist es doch neuerdings gelungen, selbst so wenig gefärbte Ionen wie etwa Magnesiumion oder Kaliumion einwandfrei in Form farbiger Lösungen quantitativ mit dem Kolorimeter zu bestimmen²⁾.

Alle uns bekannten Kolorimeter ändern die Schichtdicke entweder durch Ausfliessenlassen (*Wolf*³⁾, *Donnan*⁴⁾), durch messbare Verschiebung

¹⁾ Vorläufige Mitteilung: Arch. Gen. [4] 43, 2 (1917).

²⁾ *F. Snell*, Colorimetric Analysis, New York 1921, p. 83.

³⁾ Pharm. Z., 587 (1879).

⁴⁾ Z. physikal. Ch. 19, 468 (1896).

eines keilförmigen Glastrogs (*Gallenkamp*¹⁾, *Autenrieth*²⁾, *White*³⁾) oder durch Einsenken eines Glaskörpers in die die Lösung enthaltenden Kolorimeter-Glasmensuren (*Dubosq*). Mit Lichtschwächung ausserhalb der Flüssigkeit und konstanter Schichthöhe arbeiten die Polarisationskolorimeter von *Krüss*⁴⁾ und von *Meisling*⁵⁾.

Allen erwähnten Kolorimetern gemeinsam ist die Verwendung von speziellen, zum Instrument abgepassten Glaswannen, Glas-Hohlkeilen oder von Glasmensuren mit geschliffenen planparallelen Böden oder Wänden. Zum Teil müssen sie überdies noch mit angeschmolzenen Tuben oder Glashähnen ausgerüstet sein. Alle diese Glasgefässe sind schwer zu reinigen, leicht zerbrechlich und teuer, und genau passender Ersatz ist oft nur sehr schwer wieder zu beschaffen. Da dieser Umstand eines der grössten Hindernisse für die weitere Verbreitung kolorimetrischer Methoden bedeutet, hatte ich mir die Aufgabe gestellt, ein Instrument zu bauen, welches kolorimetrische Präzisionsmessungen in beliebigen, nicht zum Instrument abgepassten, sogar in undurchsichtigen Gefässen gestatten sollte. Auf Grund meiner Vorarbeiten hat die Firma *R. Fuess* in Berlin-Steglitz einen neuen, dieser Bedingung entsprechenden Kolorimeter-Typ für mich konstruiert. Ich habe darüber auf der Jahresversammlung der Schweizer Chemischen Gesellschaft (1917)⁶⁾ berichtet und habe insbesondere zeigen können, dass überdies sehr hohe Messgenauigkeiten mit dem neuen Instrument zu erzielen sind. In letzter Zeit sind mehrfach Anfragen wegen dieses Kolorimeters an mich gelangt und ich möchte im folgenden über weitere Messungsergebnisse mit diesem Instrument berichten und vor allem, da die damalige Publikation sehr kurz gehalten ist, ausführlicher auf die Messmethode und die Anwendungsmöglichkeiten eingehen. Überdies ist es der Firma *Fuess* unterdessen gelungen, ihre Konstruktion noch zu vervollkommenen.

Seines Messprinzips wegen wird man das in Frage stehende Kolorimeter zweckmässig bezeichnen als

Das Schublehren-Kolorimeter.

Die nachstehenden Abbildungen Fig. 1 und Fig. 2 geben schematische Vertikal- und Horizontalschnitte. Die Wirkungsweise ist folgende: Das weisse Licht einer mattierten Glühbirne beleuchtet mit gleicher Intensität die zwei gleichen Blenden B und B'. Der obere Lichtweg führt durch eine kleine Glasküvette A₁ mit der Standardlösung von der Konzentration C und der Schichtlänge l nach dem *Lummer-Brodhun*-Photometerwürfel W, dessen periphere Photometer-Kreisscheibe, betrachtet durch das Okular O, nur Licht aus dem Standardtrog erhält.

¹⁾ Ch. Z. **15**, 335 (1891).

²⁾ Vgl. *H. Kessler*, *Colorimetrie in Abderhalden* II, t. 5, 727 (1925).

³⁾ Am. Soc. **34**, 659 (1912).

⁴⁾ *G. und H. Krüss*, *Colorimetrie*, 13 (1909).

⁵⁾ Z. anal. Ch. **43**, 137 (1904).

⁶⁾ Arch. Gen. [4] **43**, 2 (1917).

Der untere Lichtweg führt mittelst zweier Reflexionsprismen P_1 und P_2 , die in ein beliebiges Gefäß (Porzellanschale, Becherglas, Krystallisierschale) eingesenkt werden und die genau wie die Backen einer Schublehre dem Maßstab entlang messbar verschieblich sind, ebenfalls zu dem Photometerwürfel W , dessen zentrales scheibenförmiges inneres Feld ausschliesslich Licht aus dem Messtrog A_2 empfängt. Mit Trieb T und Zahnstange wird P_1 so lange verschoben, bis beide Felder gleiche Helligkeit zeigen. Die Messlänge beträgt 100 mm. Der Nonius N , welcher durch eine Lupe M mit Winkelspiegel bequem abgelesen werden kann, gibt Zehntel mm, also Tausendstel der Messlänge.

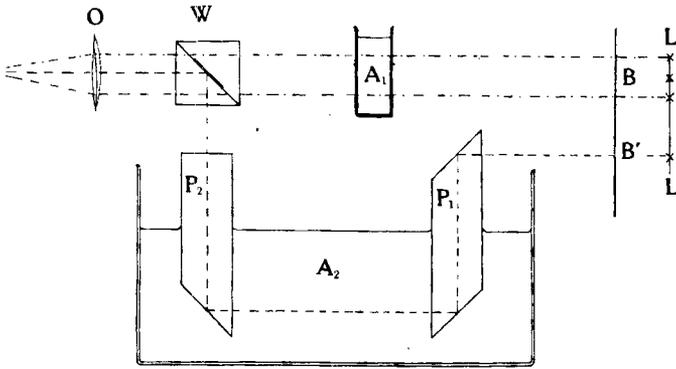


Fig. 1

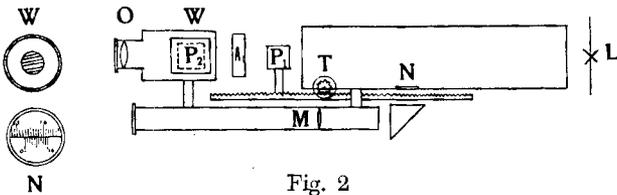


Fig. 2

Ist in den beiden Trögen dieselbe färbende Substanz, aber z. B. im Messtrog A_2 in geringerer Konzentration vorhanden, so wird bei gleichen Schichtlängen das Mittelfeld heller erscheinen als das Randfeld. Bei nicht zu hohen Konzentrationen bzw. Farbtiefen, wird überdies das hellere Feld in der Komplementärfarbe, also z. B. orange statt blau bei einer Kupferoxydammoniaklösung, erscheinen. Man kann nun photometrische Gleichheit erhalten, indem man nach Wahl entweder — bei optisch relativ dicken Farblösungen — auf gleiche Helligkeit einstellt, oder indem man auf den Stand einstellt, bei welchem das Mittelfeld den Umschlag von der Absorptionsfarbe in die Komplementärfarbe oder den entgegengesetzten Umschlag zeigt. Bei optisch sehr dünnen Lösungen kann man mit dem Farbenumschlag auch dann noch gute Einstellungen erhalten, wenn dies wegen zu grosser Ver-

dünnung bei der Einstellung auf gleiche Helligkeit nicht mehr sicher möglich ist.

Da die maximale Verschiebungslänge 100 Millimeter beträgt, entspricht also der am Nonius abgelesene Zehntels-Millimeter einem Promille der Gesamtlänge des Maßstabs. Bei Verwendung der halben Länge von 50 Millimeter kann man somit noch auf 2 Promille ablesen, während die photometrische Vergleichseinstellung auf gleiche Helligkeit von den Physiologen zu 1 Prozent angegeben wird.

Alle die beschriebenen optischen Teile sind in ein fernrohrartiges, mechanisch und optisch als erstklassiges Präzisionsinstrument ausgebildetes Kolorimeter zusammengefasst. Dasselbe läuft in einer Muffe auf einem Säulenstativ und lässt sich daran ähnlich dem Fernrohr eines Kathetometers in beliebiger Höhe und Visierichtung festklemmen. Dasselbe Stativ trägt in Schraubenmuffe einen Tragrings zur Aufnahme des beliebig gestalteten Messtrogs für die zu bestimmende Lösung. Dieser Ring ist so konstruiert, dass er sowohl halbkugelige als flachbodige Gefässe (Krystallisierschalen) von beliebiger Grösse aufnehmen kann.

Die reflektierenden Flächen der beiden Prismen sind versilbert, darüber verkupfert und mit einem in Säuren und Alkohol unlöslichen Überzug versehen. Diese Silberspiegel sind notwendig, weil die Unterschiede der Brechungsindices von Glas und Wasser zu klein sind, um, bei 45 Grad, Totalreflexion zu ergeben. Diese Reflexion an Silber bedingt in Verbindung mit den Reflexionsverlusten im *Lummer-Brodhun*, dass bei gleicher Konzentration in beiden Trögen und gleicher Helligkeit der Felder die am Nonius des Maßstabs abgelesene „optische Schichtdicke“ l_0 nicht identisch ist mit der geometrischen Schichtdicke l der Standardküvette A_1 . Die optische Schichtdicke l_0 ist unabhängig von der gewählten gleichen Konzentration.

Die Messmethode durch Substitution.

Man darf daher nach dem Gesagten unter keinen Umständen mit der geometrischen Schichtdicke l des Standardtroges rechnen, sondern man verfährt wie folgt: 1. Man füllt zuerst dieselbe Lösung der zu untersuchenden Substanz von beliebiger (wenn auch unbekannter) Konzentration in beide optischen Tröge, also in den Standardtrog A_1 im obern Lichtweg und in den beliebig geformten Messtrog A_2 (z. B. eine kleine Porzellanschale) im untern Lichtweg. Am zweckmässigsten benutzt man die Standardlösung, welche für die folgenden Messungen dienen soll.

2. Man stellt nun auf gleiche Helligkeit (oder Farbumschlag) ein und liest am Maßstab die Einstellung l_0 in Millimetern auf 0,1 mm genau ab. Damit hat man für die gegebene Farbe ein für alle Mal die „optische Schichtdicke“ l_0 des zur Messung benutzten Standardtrogs A_1 bestimmt. Sie ist unabhängig von der Konzentration, wie weiter unten

durch Versuche bewiesen wird, jedoch innert gewisser Grenzen abhängig von der Farbe der Lösung (vgl. S. 831 unten).

3. Man entfernt die untere Lösung im Messtrog A_2 und bringt an seine Stelle in den untern Lichtweg die zu untersuchende Lösung von der unbekanntem Konzentration C' . Im Standardtrog befinde sich jetzt die Standardlösung von der bekannten Konzentration C .

4. Man stellt jetzt ein auf optische Gleichheit der Felder (gleiche Helligkeit oder Farbumschlag) und liest die Strecke l' am Nonius ab. Dann ist die gesuchte unbekanntem Konzentration zu berechnen nach:

$$C' = C \cdot l_0 / l',$$

also nach derselben Formel, wie bei ändern Kolorimetern, nur dass hier an Stelle der wirklichen Schichtdicke des Standardtroges wegen der optischen Asymmetrie (Reflexionsverluste und Glasabsorption) die „optische Schichtdicke“ l_0 tritt, die ein für allemal für diese Farbe und für den benutzten Standardtrog bestimmt wird.

Um den mit dem Instrument erreichbaren Genauigkeitsgrad voll auszunützen, wird man die gesuchte Schichtdicke l' nicht nur einmal, sondern besser dreimal einstellen und als l' das Mittel aus den drei abgelesenen Werten zur Berechnung der gesuchten Konzentration $C' = C \cdot l_0 / l'$ einsetzen.

Der oben erwähnte, für Präzisionsmessungen ins Gewicht fallende Einfluss der Farbe der Lösung auf die „optische Schichtdicke“ l_0 sei durch folgende Messungsergebnisse belegt, wonach l_0 von Rot nach Violett hin um rund 3% wächst. Die drei mit rot, gelb und blau bezeichneten „Optischen Dicken“ l_0 beziehen sich die erste auf Fuchsin, die zweite auf Kaliumbichromat und die dritte auf Kupferoxydammoniak und auf einen Standardtrog von 12 mm¹⁾ Dicke.

$$l_0 \text{ Rot} = 9,78 \text{ mm} \quad l_0 \text{ Gelb} = 10,06 \text{ mm} \quad l_0 \text{ Blau} = 10,15 \text{ mm}$$

Dass die „optische Schichtdicke“ innert der Fehlergrenzen der Einstellung unabhängig ist von der Konzentration der verwendeten Lösungen ein und derselben Substanz, beweisen folgende, für zwei Kupferoxydammoniaklösungen erhaltene Resultate:

$$\text{Cu} \text{ 0,1 - n.: } l_0 = 10,15 \text{ mm} \quad \text{Cu} \text{ 0,01 - n.: } l_0 = 10,16 \text{ mm}$$

Theorie des Schublehrenkolorimeters.

Zum Beweise der oben gegebenen Ausführungen über die Bestimmung und Verwendung der „optischen Schichtdicke“ mögen die folgenden Überlegungen dienen: Um die Vorstellungen zu fixieren, wählen wir eine orangefarbene Bichromatlösung, deren Färbung im durchfallenden Licht durch ein Gebiet der Absorption im blauen Teil des Spektrums hervorgerufen wird. Für eine mittlere Wellenlänge dieses Absorptionsgebietes sei die Lichtstärke J des austretenden Lichts als Funktion

¹⁾ Die weiter unten mitgeteilten Messungen sind mit Küvetten A_1 von ähnlicher, aber nicht genau gleicher Schichtdicke ausgeführt worden.

der Lichtstärke J_0 des einfallenden Lichts, der Konzentration C der Lösung und der Schichtdicke l der Lösung in der Küvette darstellbar durch die Gleichung:

$$J = J_0 \cdot e^{akCl} \quad (1)$$

Die Konstante k , der Absorptionsindex der Bichromatlösung für die betreffende Wellenlänge, muss von der Konzentration unabhängig sein, andernfalls eignet sich die betreffende Lösung nicht für die kolorimetrische Analyse. Die Konstante a misst die Lichtschwächung, welche die Apparatur ohne Lösung durch Reflexion und Lichtabsorption in den Glasteilen erzeugt. Bei der überwiegenden Mehrzahl der gebräuchlichen Kolorimeter wird a für beide Lichtwege nach Möglichkeit gleich gross gemacht. Eventuelle Ungleichheiten werden dort eliminiert, indem man den Photometerkopf nach der ersten Messung um 180° dreht, sodann die Messung wiederholt und das Mittel nimmt. Hier bei unserm Schublehrenkolorimeter ist diese Apparatkonstante, vor allem wegen der Reflexion an den Silberspiegeln der Prismen, sicher nicht gleich gross für beide Lichtwege. Wir beziehen unsere Gleichung (1) auf den obern, die Standardküvette A_1 mit der Standardlösung C enthaltenden Lichtweg mit der Apparatkonstanten a . Die entsprechende Konstante habe für den untern Lichtweg mit dem Messtrog A_2 den Wert b . Wir füllen zunächst auch den Messtrog wie oben angegeben mit derselben Standardlösung von der Konzentration C . Die Prismendistanz sei l_0 für gleiche Helligkeit der Felder oder Farbenumschlag. Die Lichtstärke im untern Lichtweg ist somit

$$H = J_0 \cdot e^{bkCl_0} \quad (2)$$

Hat man auf photometrische Gleichheit eingestellt durch Veränderung der Prismendistanz, so wird nunmehr $H = J$ und somit $b \cdot l_0 = a \cdot l$. Demnach sind die optischen Schichtdicken l für beliebige Tröge proportional deren wahrer (geometrischer) Schichtdicke l . Dagegen ist der Proportionalitätsfaktor noch abhängig von der Farbe der Lösung, insoweit der Quotient der beiden Apparatkonstanten a und b davon abhängig ist.

Glücklicherweise brauchen wir aber das Konstantenverhältnis a/b und die geometrische Schichtdicke l des Standardtrogs gar nicht zu kennen zur Ausrechnung unserer kolorimetrischen Analysenresultate. Es genügt für jeden Trog A_1 und jede Farbe¹⁾ die einmalige empirische Bestimmung der „optischen Schichtdicke“ l_0 , wie folgende Überlegungen zeigen:

Wir füllen nun noch den Messtrog mit der Lösung, deren unbekannte Konzentration C' gemessen werden soll, und stellen wieder auf gleiche Helligkeit der Felder ein. Die abgelesene neue Prismendistanz

¹⁾ Die Dimensionen des Messtrogs A_2 sind natürlich ohne Einfluss auf die Grössen l und l_0 .

sei l' . Im obern Lichtweg gilt nach wie vor Gleichung (1). Für den untern Lichtweg gilt analog für die auftretende Lichtstärke K die Beziehung:

$$K = J_0 e^{bkC'l'} \quad (3)$$

Für gleiche photometrische Helligkeit ist somit $K = J$ und wegen $H = J$ auch $K = H$. Wir dürfen also, wie oben behauptet wurde, vollkommen streng an Stelle der Standard-Intensität J in unserer Berechnung die ihr gleiche Lichtintensität H , die wir durch eine Vorbestimmung mit gleicher Lösungskonzentration in beiden Lichtwegen ermittelt haben, substituieren. Durch Kombination unserer Gleichungen (2) und (3) gewinnen wir somit zur Berechnung unserer Analysenresultate, d. h. zur Ermittlung der unbekanntens gesuchten Konzentration C' , die einfache Beziehung:

$$C' = C \cdot l_0 / l' \quad (4)$$

Sie unterscheidet sich von der bei andern Kolorimetern angewendeten nur dadurch, dass eben an Stelle der geometrischen Schichtdicke l des Standardtroges seine „optische Schichtdicke“ l_0 , die im Vorversuch bestimmt worden ist, tritt.

Standardtröge.

Als Standardtröge wählt man Glasküvetten¹⁾, welche mindestens so grosse Flächenausdehnung haben müssen, dass die Blende hinter dem Photometerwürfel bedeckt ist. Für die meisten Zwecke kommt man mit einer einzigen Schichtdicke von etwa 12 mm aus. Um das Gesamtvolumen des Glastrogs und also auch der benötigten Standardlösung klein zu halten, achte man darauf, dass die Küvetten nicht unnötig breit gewählt werden. Es mag zunächst als ein Nachteil erscheinen, dass wir im Gegensatz zum *Dubosq*-Kolorimeter und seinen modernen Weiterbildungen die Schichtdicke des Standardgefäßes nicht kontinuierlich verändern können, sondern an eine oder einige wenige Schichtdicken gebunden sind. Dieser Nachteil wird aber weit aufgehoben durch den Umstand, dass unsere Standard-Schichtdicken bei gegebener Temperatur absolut konstant sind, während bei variablen Standard-Schichtdicken die unvermeidlichen kleinen Fehler der jeweiligen Einstellung der Schichtdicke des Standardtroges in das Resultat eingehen und also bei Wiederholung der gleichen Messung diese Schichtdicke innert gewisser, allerdings enger Grenzen schwanken würde, während bei unserm Schublehren-Kolorimeter die konstante Schichtdicke nicht von der Einstellung durch den Beobachter abhängt, also die Genauigkeit von C' nicht beeinflusst wird.

Weiter unten werden wir noch die Verwendung eines „Minimaltrogs“ von extrem kleinem Fassungsvermögen (0,1 cm³) in Verbindung mit unserm Instrument erläutern.

¹⁾ Bei Lösungen, die Aluminium oder Nickel nicht angreifen, kann man sich diese Küvetten A_1 leicht selbst herstellen, indem man Glasplättchen auf einen U-förmigen Blechrahmen mit Marineleim oder Wasserglas und Zinkoxyd aufkittet.

Man beachte, dass Standardtröge zum Schutz gegen Staub und Verdunstung durch einen aufgelegten Glasdeckel geschützt werden sollten. Hier bei unserm Kolorimeter kann dieser Schutzdeckel aus Glas auch während der Messung am Ort bleiben, im Gegensatz zu manchen andern Konstruktionen.

Beleuchtung.

Für mittlere bis starke Farbtiefen, z. B. Permanganatlösung oder Lösungen von Textilfarbstoffen, wird man unbedingt zu künstlichen Lichtquellen greifen. Unser Kolorimeter trägt auf einem angesetzten, als optische Bank ausgebildeten Arm eine Glühlampe mit Lichtschirm. Wenn kein Mattglas zwischengeschaltet wird, so muss die Lampe mattiert werden. In der Regel genügt eine gewöhnliche Glühlampe von etwa 25 Kerzen. Doch kann man nach Bedarf beliebig stärkere Lampen verwenden, am besten die wenig Raum beanspruchenden Glühbirnen für Projektionsapparate, sobald hohe Kerzenstärken (z. B. bei Farbflotten) nötig sind.

Für wenig farbtiefe Lösungen dagegen, insbesondere bei gelben oder orange Farbtönen, ist jedoch Tageslicht erforderlich. Zu diesem Zweck ist die Einrichtung getroffen, dass die Lampe leicht weggeschoben und die Beleuchtungsblenden für Tageslicht frei gemacht werden können. Nordlicht ist nicht erforderlich, dagegen ist es besser, direktes Sonnenlicht zu vermeiden, weil sonst eventuelle Lichtreflexe zu Fehlern Veranlassung geben könnten.

Wir gehen dazu über, einige Anwendungsmöglichkeiten des Schublehrenkolorimeters an Hand bestimmter Versuchsergebnisse zu beschreiben:

Beispiele quantitativer Analysen mittelst des Schublehrenkolorimeters.

1. Bichromatbestimmung.

Die Kolorimetrie schwach gelb gefärbter Lösungen ist in optischer Hinsicht eine der schwierigsten Aufgaben, die sich bei kolorimetrischen Untersuchungen ergeben.

Wir stellten uns die Aufgabe, die Konzentration einer 0,0333-n. Kaliumbichromatlösung durch kolorimetrischen Vergleich mit einer sechsmal konzentrierteren, also 0,2-n. Bichromatlösung zu kontrollieren. Die „optische Schichtdicke“, bestimmt mit der 0,2-n. Lösung, ergab $l_0 = 10,06$ mm und für die optische Einstellung auf gleiche Helligkeit ergab sich, nach dem die verdünntere Lösung in den Messtrog eingebracht war, der Wert $l' = 60,43$ mm, woraus sich die gesuchte Konzentration, als Normalität ausgedrückt, ergab zu

$$C' = C \cdot l_0 / l' = 0,2 \cdot 10,06 / 60,43 = 0,0333 - \text{normal},$$

also genau den richtigen Wert.

2. Bestimmung von Bleiion als Bleisulfid.

Die kolorimetrische Bestimmung von Bleiion als Sulfid aus der Farbe kolloidaler Bleisulfidlösungen ist anwendbar für alle Konzentrationen zwischen 0,0005 und 0,000005 gr Blei im Liter. Die Standardlösung wird durch Auflösen von 0,1598 gr reinen Bleinitrats zum Liter hergestellt und enthält 0,0001 gr Blei im cm^3 . Um die Empfindlichkeit dieser Methode zu prüfen, stellten wir uns hieraus folgende zwei kolloidale gelbbraun gefärbte

Bleisulfidlösungen her: Lösung I: 1 cm³ Bleinitrat 0,0001 plus 1 cm³ circa n. Ammoniumsulfidlösung plus 998 cm³ Wasser als Standard, und eine nur halb so konzentrierte Lösung mit 0,5 cm³ Bleinitrat 0,0001 plus 1 cm³ Ammoniumsulfidlösung plus 998,5 cm³ Wasser. Somit enthält Lösung I 0,00001 mg Blei im cm³ und Lösung II halb so viel, also 0,000005 mgr im cm³. Lösung I, gleichzeitig im Standardtrog und in der Meßschale des Schublehrenkolorimeters geprüft, ergab als Nullage aus drei Bestimmungen den Mittelwert der Einstellung $l_0 = 10,2$ mm, während Lösung I im Standardtrog und die dünnere Lösung II in der Meßschale den Mittelwert $l' = 20,6$ mm ergab, woraus die Konzentration $C' = C \cdot l_0 / l' = 0,00001 \cdot 10,2 / 20,6 = 0,00000495$, also innert der Genauigkeit, mit der das Konzentrationsverhältnis 1:2 herstellbar ist, richtig zu 0,000005 mgr pro cm³. Die Abweichung gegen das ideale Konzentrationsverhältnis $\frac{1}{2}$ beträgt somit 1%, also 1 Zwanzigmillionstel mgr pro cm³ Lösung II. Da ferner zur hinreichenden Füllung unseres Troges Nr. 3 von 12 mm Schichtdicke nur 2 cm³ Lösung I erforderlich sind, kann man umgekehrt Lösung I bei 2 cm³, also 0,00002 mgr Blei-Gesamtmenge, letztere auf 1% genau, also auf 0,0000002 mgr sicher bestimmen.

Bei der Analyse von Legierungen und Erzen¹⁾ ist folgendes zu beachten.

Ist neben Blei Kupfer zugegen, so bestimmt man dieses zuerst kolorimetrisch nach der Ferrocyanidmethode und entfärbt dann mit Kaliumcyanid und bestimmt hierauf das Blei wie oben als Sulfid. Ist Eisen als Ferri-ion zugegen, so wird durch Thio-sulfat reduziert und dann mit Kaliumcyanid in farblose komplexe Verbindungen übergeführt, desgleichen auch Nickelion und Kobaltion. Die Verwendung von Schwefelwasserstoffwasser anstatt Ammoniumsulfid ist nach unsern Erfahrungen in sauren Lösungen gefährlich, weil freier Schwefel bei der hohen Empfindlichkeit der Bleisulfidmethode zu groben Fehlern Anlass geben kann. Bei Konzentrationen von mehr als 0,0005 Pb fällt Bleisulfid aus; es muss also erst verdünnt werden. Um die kolloide Lösung stabiler zu machen, werden Zusätze von Natriumacetat oder Zuckersyrup empfohlen. Wir halten dieselben, solange die Konzentration unter 0,0005 bleibt, und bei Verwendung von Ammoniumsulfid für unnötig. Diese Methode kann ferner zur Bestimmung von Blei im Trinkwasser dienen.

3. Bestimmung von Eisen als Ferri-ion mittelst Brenzcatechin.

Zur Bestimmung des Eisens gibt das bereits mehrfach zitierte Spezialwerk von *Snell*, „Colorimetric Analysis“, nicht weniger als sieben verschiedene kolorimetrische Methoden²⁾ an, nämlich die Bestimmungen als Ferrichlorid, Ferrirhodanid, Berlinerblau, Ferrosulfid, ferner mittelst Salicylsäure, Acetylaceton und mittelst Dimethylglyoxim. Bezüglich der Vor- und Nachteile, sowie der Konzentrationsgebiete und Empfindlichkeitsgrenzen der verschiedenen Methoden sei auf die Darlegungen von *Snell* und die dort angeführte Originalliteratur verwiesen. Die Glyoximmethode verlangt z. B. 0,01 bis 0,06 mgr/cm³-Konzentrationen, während die Acetylacetonmethode ihr Hauptanwendungsgebiet zwischen 0,05 und 0,6 mgr/cm³ finden soll. Die Rhodanidmethode versagt bekanntlich in Gegenwart von Phosphaten, Fluoriden, Oxyhalogensäuren oder organischen Säuren oder deren Salzen, und die Berlinerblau-Methode gibt nur bei den allerextremsten Verdünnungen gute Resultate, da konzentriertere Berlinerblaulösungen zu leicht ausflocken.

Wir haben keinerlei Angaben darüber in der Literatur finden können, ob die intensiven Farbreaktionen, die Ferri-ionen mit Brenzcatechin geben, bereits zu kolorimetrischen quantitativen Bestimmungen verwendet worden sind. Wir haben sowohl mit der intensiv dunkelgrünen Färbung, welche eine wässrige Lösung von Brenzcatechin in schwach saurer Lösung bis zu Ferri-Gehalten von etwa 0,01-n. hervorruft, als auch mit der intensiv violetten Farbe, die entweder durch Spuren von Hydroxylionen (Soda, Ammoniak) oder auch bei noch verdünntern Ferrilösungen (C kleiner als etwa 0,01-normal) ohne Hydroxylzusatz auftritt, sehr gute kolorimetrische Resultate

¹⁾ *Snell*, l. c. 60.

²⁾ l. c. 31 u. ff.

erzielt. Es soll hier nur über Bestimmungen mit der violetten Eisen-Brenzcatechinslösung berichtet werden, da letztere noch intensiver gefärbt ist als die grüne.

Es wurden 50 cm³ einer 0,002-n. Ferrichloridlösung mit 10 cm³ einer 1-proz. wässrigen Brenzcatechin-Lösung versetzt, eine Minute geschüttelt, bis die sofort beginnende violette Färbung sich nicht weiter vertiefte, und dann auf 100 cm³ mit Wasser aufgefüllt¹⁾. Diese jedesmal frisch zu bereitende Standardlösung — sie hält sich einige Tage — war somit an Ferri-ion, bzw. an der Brenzcatechin-Eisenverbindung 0,001-n., somit ihr Eisengehalt $C_0 = 0,0186$ mgr/cm³. Eine $\frac{1}{3}$ so konzentrierte Vergleichslösung musste somit sich aus der gemessenen „optischen Schichtdicke“ $l_0 = 10,43$ mm und der Messtrog-Schichtdicke $l' = 31,43$ mm (respektive 31,47 mm für eine zweite Bestimmung) berechnen zu $C' = 0,00617$ mgr/cm³, oder beim Versuch II zu $C' = 0,006165$ mgr/cm³, während der theoretische Wert $C' = 0,00620$ mgr/cm³ war. Die Abweichung beträgt also nicht mehr als $\frac{1}{2}\%$.

Die Brenzcatechin-Methode zur Bestimmung von Eisen als Ferri-ion liefert somit bis zu etwa zehnmal grösserer Verdünnung als die Glyoxim-Methode gute Resultate, ohne dass die bei der Rhodanidmethode oder der Berlinerblaumethode auftretenden Schwierigkeiten (s. oben) sich einstellen. Ausserdem gibt sie auch bei höhern Konzentrationen als „grüne Lösung“ gute Resultate, ist also über einen sehr weit ausgedehnten Konzentrationsbereich anwendbar. Über ihre Eignung speziell als Mikromethode, wo z. B. eine Konzentration von gleicher Grössenordnung, wie die hier gemessene, an einem extrem kleinen Flüssigkeitsvolum von nur 0,1 cm³ mittelst unseres Schublehrenkolorimeters auf $\frac{1}{2}\%$ genau bestimmt worden ist, soll weiter unten in dieser Abhandlung berichtet werden.

4. Kolorimetrische Bestimmung von salpetriger Säure (im Trinkwasser) ²⁾.

Standardlösung: 0,4925 gr reines Natriumnitrit in destilliertem Wasser zum Liter gelöst. Das Wasser muss absolut frei sein von salpetriger Säure und Salpetersäure. Diese Standardlösung enthält 0,0001 gr Stickstoff als Nitrit im Liter.

Wir haben folgende Vorschrift für die Reagenslösung ausprobiert: Reagenslösung: Als Messfarbe dient die Rotfärbung des Griess'schen Reagens. Zur Herstellung einer vorzüglich haltbaren Reagenslösung werden je in etwa 50 cm³ Wasser zunächst einzeln gelöst: 10 gr reine Weinsäure, 1 gr Sulfanilsäure und 0,2 gr α -Naphthylaminhydrochlorid. Die drei vollkommen klaren Lösungen werden vereinigt und mit dest. Wasser zu 500 cm³ aufgefüllt. Bei höhern Konzentrationen zersetzt sich die Lösung unter Braunfärbung. Eine leichte Rosafärbung der Reagenslösung stört nicht, da sie nur in extremen Verdünnungen verwendet wird.

Die ausserordentlich hohe Empfindlichkeit der Methode sei durch folgenden Versuch belegt:

Beleuchtung: Tageslicht. Lösung I: 2 cm³ der obigen Standard-Nitrit-Lösung wurden mit 10 cm³ der obigen Reagenslösung versetzt und sofort auf ein Liter verdünnt. Diese Lösung I enthielt somit nur 0,0002 mgr Stickstoff als Nitrit im cm³. Da bei so grossen Verdünnungen die Rosafarbe der Lösung erst nach einigen Stunden ihre volle Tiefe erreicht, so wurde die Lösung 6 Stunden stehen gelassen.

Lösung II: Als Messlösung diente eine durch Verdünnen im Verhältnis 1:4 aus Lösung I hergestellte Nitritlösung mit nur 0,00000005 mgr, also mit 5 Hundertmillionstel mgr Nitritstickstoff im cm³.

Die Lösung I als Standard in beide Lichtwege eingeschaltet ergab, die „optische Dicke“ 10,17 mm und die Messlänge l' nach Einfüllung der vierfach verdünntern Mess-

¹⁾ Bei den nachstehend beschriebenen Eisenbestimmungen wurde ausschliesslich mit violetten Lösungen gearbeitet. Bei diesen hohen Verdünnungen stellte sich diese Farbe auch ohne OH⁻Zusatz ein.

²⁾ Vgl. Snell, l. c. 114.

lösung in den untern Lichtweg ergab $l' = 40,20$ mm, woraus sich die gesuchte Stickstoffkonzentration C' berechnete zu

$$C' = C \cdot l_0 / l' = 2 \cdot 10^{-8} \cdot 10,17 / 40,20 = 5,05 \cdot 10^{-8} \text{ gr/cm}^3$$

anstatt $5,0 \cdot 10^{-8}$ Nitritstickstoff (5 Hundertmillionstel gr im cm^3), gemessen auf $\pm 1\%$.

Es sind uns bis jetzt keine quantitativen Nitritbestimmungen bei ähnlich extremen Verdünnungen bekannt geworden, wodurch die ausserordentliche Leistungsfähigkeit des Schublehrenkolorimeters sowohl was den zulässigen Verdünnungsgrad als auch was Messgenauigkeit anbetrifft sich zeigt.

Bei höhern Nitritkonzentrationen tritt die definitive Farbtiefe schon nach einigen Minuten ein. Entsprechend der grössern Farbstärke kann man hier auch künstliches Licht verwenden und die Messgenauigkeit erhöht sich um etwa das zehnfache gegenüber dem oben mitgeteilten Versuch auf etwa ein Promille.

Bei allzu hohen Nitritkonzentrationen neigt die Lösung zum Ausflocken, weshalb man stärkere Nitritlösungen als 0,0001 pro Liter entsprechend mit Wasser verdünnen wird. Stark saure Lösungen müssen mit Soda annähernd neutralisiert werden, da bei zu hohem Säuregrad das Reagens nicht mehr kuppelt.

5. Kolorimetrische Bestimmung von Ammoniak mit Phenol und Hypochlorit¹⁾.

Zur kolorimetrischen Bestimmung von Ammoniak, insbesondere im Trinkwasser, dient entweder das *Nessler'sche* Reagens oder neuerdings auch die noch wenig bekannte, aber gleichfalls sehr empfindliche Bestimmung mit Phenol und Hypochlorit. Für die Anwendung der letztgenannten Methode spricht der Umstand, dass die betreffenden Reagenzien auch in verdünnten Lösungen beliebig lange haltbar sind, während ein *Nessler-Reagens* für kolorimetrische Proben besser jeweils frisch bereitet werden sollte, weil bei so empfindlichen Methoden auch die geringsten Trübungen der Lösung zu groben Fehlern Anlass geben können. Ferner schadet bei der Phenolmethode die Gegenwart von Magnesiumion oder Calciumion im Trinkwasser nichts, während diese Ionen beim *Nessler-Reagens* zu Fällungen Anlass geben können²⁾.

Standardlösung: 0,3140 gr reines Ammoniumchlorid werden in reinstem ammoniakfreiem Wasser zum Liter gelöst. Diese Lösung enthält 0,0001 gr Ammoniak im cm^3 .

Reagenslösungen: Natriumhypochlorit 1%

Phenol in Wasser (ammoniakfrei!) 4%.

Ammoniakbestimmung: Standardlösung: 5 cm^3 der obigen Ammoniumchloridlösung + 5 cm^3 4-proz. Phenollösung + 10 cm^3 der 1-proz. Hypochloritlösung. Sie enthält 0,025 mgr NH_3 im cm^3 . Diese Lösung färbt sich blau und wird durch Eintauchen in heisses Wasser (nicht kochen!) auf ca. 70° erwärmt; sobald sich nach einigen Minuten der blaue Farbton nicht weiter vertieft, wird die Lösung herausgenommen und auf Zimmertemperatur abgekühlt. Sie dient als Standardlösung. Die Standardlösung kann nach Bedarf mit ammoniakfreiem Wasser verdünnt werden. Es ist zu beachten, dass sie sich nur einige Stunden konstant hält, also von Fall zu Fall wieder aus den Komponenten in passender Konzentration hergestellt werden muss. Dagegen halten sich die dazu erforderlichen Einzellösungen von Ammoniumchlorid, Phenol und Hypochlorit, wenn gut verschlossen, sehr lange.

Die zu untersuchende ammoniakhaltige Probe behandelt man in gleicher Weise mit Phenol und Hypochlorit und misst im Kolorimeter, bei extrem verdünnten Lösungen im Tageslicht, bei konzentriertern nach Belieben mit Tageslicht oder mit elektrischer Beleuchtung.

Als Beispiel für die Anwendung dieser Phenol-Hypochlorit-Methode wurde eine Ammoniumchloridlösung mit einem Gehalt von nur 0,005 mgr Ammoniak in 1 cm^3 kolorimetrisch bestimmt. Als Standardlösung diente eine wie oben hergestellte blaue

¹⁾ *Snell*, l. c. 119. — (*Gas World*, 64, Nr. 1654, 10.

²⁾ *Snell*, l. c. 188 u. ff.

Phenol-Hypochloritlösung mit einem gegenüber der zu messenden genau fünfmal höhern Ammoniakgehalt von $0,025 \text{ mgr/cm}^3$. Die optische Schichtlänge für den benützten Standardtrog wurde mit der Standardlösung gemessen zu $9,80 \text{ mm}$ und die Schichtdicke l' der zu messenden Lösung von der Konzentration C' ergab sich bei zwei analogen Versuchen zu $49,03 \text{ mm}$ (I) und $48,97 \text{ mm}$ (II). Daraus berechnet sich die gesuchte Konzentration $C' = C \cdot l/l' = 0,005 \times 9,80/49,03 = 0,004997 \text{ mgr/cm}^3$ für den Versuch I und fast identisch zu $C' = 0,025 \times 9,80/48,97 = 0,005003 \text{ mgr/cm}^3$ für den Versuch II. Die Abweichung gegen den theoretischen Konzentrationswert $0,005 \text{ mgr/cm}^3$ ist somit kleiner als ein Promille.

6. Die Inversionsmethode (Mikromethode).

Steht nur sehr wenig der zu bestimmenden Lösung zur Verfügung oder muss man, um eine genügende Färbung zu erhalten, zu stark konzentrieren, so dass die Lösungsmenge nicht ausreicht, um im Mess-trog A_2 eine genügende Weglänge l' für die Prismenverschiebung zu erhalten, so erlaubt das Schublehrenkolorimeter einen denkbar einfachen Ausweg, wobei das Instrument zugleich auch als Mikrokolorimeter dienen kann. Man bringt für diese „Inversionsmethode“ die Standardlösung zwischen die Prismen in den Messtrog und die zu bestimmende Lösung von der Konzentration C' , welche nach unserer Voraussetzung nur in sehr kleinem Volum vorhanden sein soll, in die bisher als Standardtrog dienende Glasküvette A_1 . Bei einer Schichtdicke von wie bisher etwa 10 mm genügen 2 cm^3 zu einer optisch ausreichenden Füllung des Standardtroges. Die soeben beschriebene Ammoniakbestimmung kann uns als Beispiel einer solchen Messung nach der Inversionsmethode dienen, weil ja dort beide Konzentrationen bereits von Anfang an bekannt gewesen sind. Sei jetzt die verdünntere Lösung von $C = 0,005 \text{ mgr/cm}^3$ als Standardlösung angenommen, dann wird die gesuchte Konzentration der fünfmal konzentrierteren Lösung $C' = 0,005 \cdot 48,97/9,80 = 0,02499$, also bis auf ein Promille der richtige Wert $0,025 \text{ mgr/cm}^3$. Da somit in dem Volum von zwei cm^3 eine Gesamtmenge von nur $0,05 \text{ mgr}$ Ammoniak auf 1 ‰ genau quantitativ bestimmt wurde, ist also die Abweichung gegen den theoretischen Wert, d. h. unter der Voraussetzung, die Verdünnung sei mathematisch streng im Volumverhältnis $1:5$ vorgenommen worden, nicht grösser als ein Zwanzigtausendstel-mgr Ammoniak.

7. Mikrobestimmung von Eisen als Ferri-ion mit Brenzcatechin¹⁾.

Eine noch grössere Empfindlichkeit der Inversionsmethode, als bei der eben beschriebenen Ammoniakbestimmung ergab sich, wie folgende Versuche zeigen, bei der Bestimmung von Eisen als Ferri-ion mit dem Schublehrenkolorimeter. Wir haben dabei die von uns oben angegebene neue kolorimetrische Eisenbestimmung mittelst Brenzcatechin, und zwar, um mit kleinstem Flüssigkeitsvolum auszukommen, nach der eben beim Ammoniak geschilderten Inversionsmethode, also Standardlösung im Messtrog A_2 , ausgeführt. Die im Verhältnis zur gegebenen, sehr geringen Konzentration von $0,001\text{-n.}$, also bei dreiwertigen Eisen von $0,0186 \text{ mgr/cm}^3$ ungewöhnlich intensive Färbung der Eisen-Brenzcatechin-Verbindung erlaubt hier bei der Schichtdicke der Küvette A_1

¹⁾ S. diese Abhandlung No. 3, S. 835.

auf etwa 2 mm herunter zu gehen. Wir haben uns hiezu durch Aufkitzen von Deckgläschen mittelst Marineleim um ein U-förmiges Aluminiumblech einen „Mikrotrog“ von nur $0,13 \text{ cm}^3$ Inhalt gebaut, der bei einer Füllung mit nur $0,1 \text{ cm}^3$ Eisen-Brenzcatechin-Lösung 0,001-n. kolorimetrische Messungen mit dem Schublehrenkolorimeter erlaubt. Die „optische Schichtdicke“ dieses Mikrotrogs bestimmt sich für die betreffende Farbe der Eisen-Brenzcatechinlösung zu $l_0 = 2,30 \text{ mm}$. In den Trog A_2 kam als Standardlösung eine 0,0005-n. Fe⁺⁺⁺-Brenzcatechinlösung von der Konzentration $C_0 = 0,0093 \text{ mgr/cm}^3$, woraus sich die Prismendistanz, also die Schichtdicke in A_2 zu $l' = 4,58 \text{ mm}$ und die gesuchte Konzentration zu $C' = C_0 \cdot l'/l_0 = 0,0093 \cdot 4,58/2,30 = 0,01852 \text{ mgr/cm}^3$ anstatt $0,0186 \text{ mgr/cm}^3 = 0,001\text{-n.}$ ergaben, d. h. mit der Genauigkeit von 4 Promille der richtige Wert. Da aber das zu der Messung verwendete Gesamtvolum im Trog A_1 nur $0,1 \text{ cm}^3$ betrug, also nur die Substanzmenge von 1,86 Tausendstel-mgr bei einer Genauigkeit von 4 Promille benötigte, so betrug die Unsicherheit der optischen Bestimmung nur $7 \cdot 10^{-6}$ mgr Eisen, unter der Voraussetzung, dass die Verdünnung mathematisch genau dem Zahlenverhältnis 1:2 entsprochen habe. Sie ist also kleiner als 0,00001 mgr Eisen.

Es sind uns keinerlei kolorimetrische Bestimmungen bekannt geworden, die unter Verwendung eines der bisher gebräuchlichen Kolorimeter eine ähnlich grosse relative Genauigkeit der optischen und damit auch der analytischen Bestimmung kleinster Mengen von Ammoniak oder Eisen ergeben hätten. Zu beachten ist ferner dabei das extrem kleine, zur Eisenbestimmung ausreichende Flüssigkeitsvolum von nur $0,1 \text{ cm}^3$. Allerdings darf nicht übersehen werden, dass wir für viele zu bestimmende Komponenten bisher keine hinreichend intensiv gefärbten kolorimetrisch verwendbaren Lösungen kennen, die eine Schichtdicke von nur etwa 2 mm zulassen. Bei unserer neuen Eisen-Brenzcatechinmethode, sowie in manchen andern Fällen, gelingt dies aber schon jetzt. Begnügt man sich jedoch mit Küvetten A_1 von ein bis zwei cm^3 Inhalt, also Schichtdicken von der Grössenordnung eines Zentimeters, so erlaubt unser Schublehren-Kolorimeter in Verbindung mit der oben beschriebenen „Inversionsmethode“, also Standardlösung in A_2 und unbekannte zu bestimmende Lösung im Trog A_1 , auch bei relativ wenig intensiv gefärbten Lösungen kolorimetrische Präzisionsmessungen von bisher nur selten erreichter Genauigkeit und bei Lösungsvolumina von höchstens 2 cm^3 .

Die neue Eisenbestimmung insbesondere, aber auch zahlreiche andere Anwendungsmöglichkeiten zu kolorimetrischen Präzisionsbestimmungen dürften das neue Schublehrenkolorimeter nicht nur dem Chemiker, sondern ebenso auch dem Biologen und dem Kliniker zu einem wertvollen Hilfsmittel für ihre Forschungen werden lassen.

Wir möchten ferner hervorheben, dass das Schublehren-Kolorimeter sich speziell auch dazu eignet, den zeitlichen Verlauf einer chemischen Reaktion im Reaktionsgefäss selbst messend zu verfolgen. Es gestattet ferner kolorimetrische Untersuchungen bei höhern Temperaturen durchzuführen.

Zusammenfassung der wichtigsten Ergebnisse:

1. Ein auf Veranlassung des Verfassers von der Firma *Fuess*, Berlin-Steglitz, gebautes Präzisions-Kolorimeter für wissenschaftliche

und technische Untersuchungen, insbesondere quantitative Analyse, wird nach Bau und Wirkungsweise beschrieben und seine Theorie entwickelt. (Vorläufige Mitteilung: Arch. Gen., [4] 43, 2, (1917).

2. Das neuartige dieses als „Schublehrenkolorimeter“ bezeichneten Kolorimeter-Typs besteht darin, dass die kolorimetrische Analyse ausserhalb des Instruments in einem beliebig gestalteten, sogar undurchsichtigen Laboratoriumsgefäss (Becherglas, Abdampfschale usw.) durchgeführt wird. Das zu absorbierende Lichtbündel wird zwischen zwei wie die Backen einer Schublehre auf dem Masstab gleitenden Reflexionsprismen durch die kolorimetrisch zu bestimmende Lösung geführt.

3. Das Messverfahren durch Substitution, der Einfluss der Farbe auf die optische Schichtdicke, die Unabhängigkeit der Konstanten von der Konzentration, die Lichtquellen und die erreichbare Messgenauigkeit werden an Hand der Messungen diskutiert.

4. Die Resultate einer Anzahl von kolorimetrischen Analysen nach bekannten Methoden: Blei als Bleisulfid, Bichromat, Nitrit mittelst der *Griess'schen* Reaktion und Ammoniak nach der Hypochlorit-Phenol-Methode werden mitgeteilt. Die Empfindlichkeit sowohl wie die erzielte Messgenauigkeit werden diskutiert. Für Nitritstickstoff wird gezeigt, dass noch bei der extremen Verdünnung von $5 \cdot 10^{-5}$ mgr pro cm^3 ($5/100$ Milliontelgramm/ cm^3) Nitritstickstoff dieser mit der Genauigkeit von 1% bestimmt werden kann.

6. Es wird als neues hochempfindliches kolorimetrisches Verfahren, die Bestimmung des dreiwertigen Eisens mittelst Brenzcatechin, mitgeteilt und durch Versuche belegt.

7. Unter dem Namen „Inversionsverfahren“ wird ein mit dem Schublehrenkolorimeter auszuführendes Mikroverfahren beschrieben, welches ohne Spezialeküvetten mit einer Flüssigkeitsmenge von nur zwei cm^3 arbeitet. Durch Hinzunahme eines „Mikrotrogs“ wird eine Eisenbestimmung mittelst Brenzcatechin bei 0,002 mgr Substanz, gelöst zu 0,1 cm^3 auf 4 Promille genau durchgeführt.

Der Verfasser schliesst aus seinen Ergebnissen, dass das Schublehrenkolorimeter ausser seiner Anwendung als Laboratoriumsinstrument für präzise und doch rasche quantitative Bestimmungen der wissenschaftlichen und der technischen Chemie sich auch noch speziell eignen wird zunächst für die Trinkwasser-Analyse (Ammoniak, salpetrige Säure, Eisen) und dann weiter für alle diejenigen klinischen und sonstigen physiologisch-chemischen Anwendungen, bei welchen kolorimetrische Bestimmungen mit extrem kleinen Flüssigkeitsvolumina durchgeführt werden müssen.

Basel, Physikalisch-chemische Anstalt der Universität.

Höhere Terpenverbindungen XXVIII¹⁾. Zur Kenntnis des Elemols

von L. Ruzicka und M. Pfeiffer²⁾.

(27. VIII. 26.)

Bei der Untersuchung des Manila-elemiöls hat *Clover*³⁾ einen festen Alkohol $C_{15}H_{26}O$ beobachtet, den später *Semmler* und *Futung Liao*⁴⁾ einer genauern Untersuchung unterzogen. Da sich der zwar gut kristallisierte Alkohol infolge seiner Leichtlöslichkeit aus keinem der üblichen Lösungsmittel umkrystallisieren liess und auch durch Destillation nicht vollständig vom beigemengten ähnlich siedenden Elemicin getrennt werden konnte, stellten die letztgenannten Autoren durch Erhitzen des Rohalkohols mit Benzoylchlorid in Pyridin und fraktionierte Destillation des Rohproduktes bei 12 mm das Benzoat her, woraus durch Verseifen mit alkoholischem Kaliumhydroxyd ein flüssiger Alkohol $C_{15}H_{26}O$ regeneriert wurde. Derselbe ist auf Grund der Molekularrefraktion und der katalytischen Hydrierung zum gesättigten Alkohol $C_{15}H_{30}O$ monocyclisch und wurde Elemol benannt. (Vergleiche Daten in der folgenden Tabelle unter a.)

Im Laufe unserer Untersuchung erschien nun eine Abhandlung von *Jansch* und *Fantl*⁵⁾, die in der Schlussfolgerung gipfelt, dass der ursprünglich im Manila-elemiöl enthaltene kristallisierte Alkohol bicyclisch sei und erst bei der Benzoatbildung nach *Semmler* und *Futung Liao* infolge einer Ringsprengung in das flüssige monocyclische Isomere übergehe. Während nämlich *Jansch* und *Fantl* für den letzteren, von ihnen „ β -Elemol“ benannten, Alkohol ganz ähnliche Daten finden (vergl. unter *b* in der Tabelle) wie *S.* u. *F. L.*, geben sie für den ursprünglichen kristallisierten Alkohol vom Smp. 46° , den sie durch wiederholtes abwechselndes Destillieren und Abpressen auf Ton bis zur Analysenreinheit brachten, Daten (vergl. *c* in der Tabelle) an, die zu einer Mol. Refr. führen, deren Wert zwischen der für einen monocyclischen und einen bicyclischen Alkohol berechneten liegt. *J.* u. *F.* deuten nun letzteres Ergebnis dahin, dass der kristallisierte „ α -Elemol“ benannte, Alkohol bicyclisch sei und die dafür ziemlich starke Exaltation der Mol. Refr. (ca. 1,0) auf einen Vierring zurückgeführt werden könne. Eine Stütze für diese Angaben sehen *J.* u. *F.* in der katalytischen Hydrierung

¹⁾ XXVII. Mitt. vergl. *Helv.* **9**, 118 (1926).

²⁾ Vergl. dessen Diss. Zürich, E. T. H. 1925.

³⁾ *Philippine Journ. of scienc.* **2**, A. 1 (1907), nach *Ber. Schimmel & Co*, **1907**, II. 21.

⁴⁾ *B.* **49**, 794 (1916); **50**, 1286 (1917).

⁵⁾ *B.* **56**, 1363 (1923).

des „ α -Elemols“ zu einem angeblichen Dihydro-elemol $C_{15}H_{28}O$ ¹⁾ vom Smp. 46°. Es sei aber gleich betont, dass letzteres Resultat sicherlich

Daten des Elemols:

	d bei ca. 20°	n_D bei ca. 20°	M_D	$[\alpha]_D$	Beobachtet von:
<i>a</i>	0,9411	1,5030	69,73	- 5,3 ²⁾	<i>Semmler</i> u. <i>Futung Liao</i>
<i>b</i>	0,9419	1,5070	70,21	—	<i>Jansch</i> und <i>Fantl</i>
<i>c</i>	0,9411	1,4979	69,13	³⁾	„ „
<i>d</i>	0,9345	1,4980	69,72	- 2,33 ⁴⁾	Diese Abhandlung

$$M_D \text{ ber. für } C_{15}H_{26}O \sqrt{2} = 69,86$$

$$„ „ „ C_{15}H_{26}O \sqrt{1} = 68,12$$

einer unvollständigen Hydrierung zuzuschreiben ist. *J.* u. *F.* übersahen leider, dass *S.* u. *F. L.* nicht nur aus dem übers Benzoat gereinigten, sondern auch aus dem ursprünglichen Elemol ein Tetrahydroderivat erhielten⁵⁾, das durch Überführung des rohen Hydrierungsprodukts ins Benzoat, fraktionierte Destillation und Verseifung gewonnen wurde. Dichte, Lichtbrechung und mithin auch die Molekularrefraktion des so erhaltenen Tetrahydro-elemols sind nun innerhalb der Fehlergrenzen identisch mit den Daten des oben schon erwähnten Produkts, das *S.* u. *F. L.* aus dem vor der Hydrierung übers Benzoat gereinigten Elemol gewannen. Es wird dadurch die Annahme von *J.* u. *F.*, dass bei der Benzoylierung des Elemols eine labile Ringbindung gesprengt werde, hinfällig. Zur vollständigen Aufklärung des ganzen Sachverhalts war es nun noch nötig, die von *J.* u. *F.* für das feste Elemol angegebenen Daten einer Nachprüfung zu unterziehen.

Zu diesem Zwecke wurde eine zuverlässige Reindarstellung des Elemols angestrebt. Eine solche gelang nun durch fraktionierte Destillation des Benzoats im Hochvakuum. Während bei der Destillation unter 12 mm Druck, wie auch *J.* u. *F.* angeben, ein Teil des Elemolbenzoats in Benzoessäure und Sesquiterpen zerfällt, siedet es im Hochvakuum unzersetzt. Nach der Verseifung lieferte es einen bei 47° schmelzenden Alkohol, der nach der Mischprobe mit dem nach *J.* u. *F.* gereinigten Elemol identisch war. Die Daten dieses Alkohols (vergl. *d* in obiger Tabelle) stimmen in erwarteter Weise gut für einen monocyclischen Alkohol, der demgemäss bei der katalytischen Hydrierung

¹⁾ Die l. c. S. 1369 dafür angeführten Analysen sind übrigens für eine Entscheidung wenig geeignet, da der Kohlenstoff mehr auf das Tetrahydro- und der Wasserstoff mehr auf das Dihydro-elemol stimmt.

²⁾ Ohne Lösungsmittel.

³⁾ Die Angaben von *Jansch* und *Fantl*, l. c. S. 1366, $\alpha_D = -2,73$ (im 50 mm Rohr) sind unklar, da nicht angegeben ist, ob der feste Alkohol in einem Lösungsmittel gemessen wurde.

⁴⁾ In alkohol. Lösung.

⁵⁾ B. 50, 1286 (1917).

glatt ein Tetrahydroderivat $C_{15}H_{30}O$ lieferte. Ein Vergleich der Daten des festen Elemols (*c* und *d*) ergibt, dass die Angabe von *J.* u. *F.* für die Dichte zu hoch ist¹⁾.

Es folgt also daraus, dass die bei der Destillation des Benzoats erfolgende Isomerisierung des Elemols nicht auf einer Verminderung der Zahl der Kohlenstoffringe beruht, sondern weniger durchgreifenden Änderungen in der Molekel (z. B. Verschiebung von Doppelbindungen oder Entstehung Stereoisomerer) zu verdanken ist. Da das Elemol nicht durch Umkrystallisieren gereinigt werden konnte, so ist dessen einheitliche Natur noch keineswegs sichergestellt: es kann auch aus einem Gemische monocyclischer Alkohole bestehen.

Über die Bindungsart der Alkoholgruppe des Elemols lassen sich aus den bisherigen Untersuchungen keine endgültigen Anhaltspunkte gewinnen. Die relativ leicht erfolgende Sauerstoffentziehung²⁾ beim Erhitzen des Elemols mit Zinkstaub auf 200° unter Bildung des Kohlenwasserstoffs $C_{15}H_{26}$ spricht zwar für die tertiäre Natur der Hydroxylgruppe, ohne aber dafür beweisend zu sein³⁾. Zur weiteren Aufklärung wurde daher Elemol mit Phtalsäure-anhydrid auf 130° erhitzt. Da dabei die Bildung einer Phtalestersäure ausbleibt, scheint die tertiäre Bindung der Alkoholgruppe sichergestellt zu sein.

Da man über die Konstitution des Elemols sonst noch vollständig im Unklaren ist, wurden Versuche unternommen, daraus einen aromatischen Grundkörper zu gewinnen, sei es einen Benzol- oder einen Naphtalinkohlenwasserstoff. In diesem Sinne wurde zunächst das Wasserabspaltungsprodukt des Elemols, das von *S.* u. *F. L.* durch Erhitzen mit Ameisensäure gewonnene Elemen $C_{15}H_{24}$ längere Zeit mit starken Säuren erhitzt, wobei zweierlei erwartet werden konnte. Einmal könnten alle drei Doppelbindungen in den vielleicht vorhandenen Sechsring wandern und so zur Bildung eines Benzolkohlenwasserstoffs führen. Dann wäre auch die Entstehung eines hydrierten Naphtalinkohlenwasserstoffs möglich, wie sie bei anderen monocyclischen Sesquiterpenen beobachtet wurde⁴⁾. Beim Elemen trat jedoch keine dieser Umwandlungen ein.

Es wurde Elemen, welches aus dem übers Benzoat gereinigtem Elemol gewonnen war, stundenlang mit konzentrierter Ameisensäure gekocht. Während das Elemol selbst scharf, fast innerhalb eines Grades siedet, besitzt das so behandelte Elemen einen unscharfen Sdp. von ca. 105—125° (12 mm) und die einzelnen Fraktionen zeigen mit zunehmendem

¹⁾ Es muss dahingestellt bleiben, ob es sich um eine unrichtige Beobachtung handelt, oder ob trotz der Analysenreinheit und der richtigen Lichtbrechung dem Präparat von *J.* u. *F.* etwas Elemicin beigemischt war.

²⁾ *Jansch* und *Fantl*, l. c. 1368.

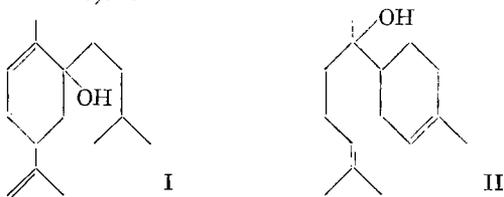
³⁾ Auch gewissen sekundären Alkoholen, wie z. B. Isoborneol, kann beim Erhitzen mit Zinkstaub Sauerstoff entzogen werden, *Semmler*, B. **33**, 774 (1900).

⁴⁾ Vergl. z. B. die Cyclisation des Zingiberens, *Semmler* und *Becker*, B. **46**, 1814 (1913) und die des Bisabolens, *Ruzicka* und *Capato*, *Helv.* **8**, 259 (1925).

Siedepunkt eine steigende Dichte und Lichtbrechung: d_4^{15} von ca. 0,880—0,892 und n_D^{15} von ca. 1,50—1,513. Schon *Semmler* und *Futung Liao*¹⁾ machen darauf aufmerksam, dass die Dichte des durch ganz kurze Behandlung von Elemol mit Ameisensäure gewonnenen Elemens (ca. 0,880) um 0,01 höher ist als die Dichte der andern bekannten monocyclischen Sesquiterpene (wie Bisabolen, Zingiberen etc.), und glauben dies auf die Beimengung eines bicyclischen Isomeren zurückführen zu sollen, das bei der Behandlung mit Ameisensäure entstanden sei. Demgegenüber sei jedoch betont, dass sowohl das von *Semmler* und *Futung Liao* gewonnene Elemen, sowie auch obiges einer besonders energischen Säurebehandlung unterzogene Präparat eine Molekularrefraktion aufweisen, die sogar noch etwas höher ist als die für ein monocyclisches Sesquiterpen berechnete. Es liegt somit kein Anlass für die Annahme der Beimengung eines bicyclischen Isomeren vor²⁾.

Das der Ameisensäurebehandlung unterzogene Elemen wurde noch mit alkoholischer Schwefelsäure gekocht, wobei es jedoch nicht merklich verändert wird. Dass in diesem Produkt kein Benzolkohlenwasserstoff vorliegen kann, folgt aus dem Verhalten gegen verdünnte Permanganatlösung, die den Kohlenwasserstoff rasch unter Bildung eines amorphen Säuregemisches vollständig oxydiert.

Die hohe Dichte des mit Säuren isomerisierten Elemens, die um 0,02 über der der anderen monocyclischen Sesquiterpene liegt, muss gerade so wie die des Elemens selbst auf den besonderen Bau der Molekel zurückgeführt werden. *Semmler*, *Jonas* und *Ölsner*³⁾ machten übrigens schon darauf aufmerksam, dass die Dichte des Elemols wesentlich höher ist als die (0,92) des synthetischen monocyclischen Sesquiterpenalkohols I. Auch das von *Ruzicka* und *Capato*⁴⁾ synthetisch hergestellte Bisabolol II hat eine Dichte von 0,92.



Zur eventuellen Gewinnung eines aromatischen Derivats wurde dann noch die Einwirkung von Schwefel auf Elemol und Elemen untersucht. Es gelang *Ruzicka*, *Meyer* und *Mingazzini*⁵⁾ das monocyclische Zingiberen ins Cadalin überzuführen. Aus Elemol und Elemen entstand

¹⁾ l.c. 797.

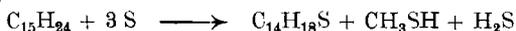
²⁾ *Semmler* und *Futung Liao* betonen zwar, dass die l.c. S. 797—798 angegebenen Mol. Refr. der hydrierten Elemene zu niedrig seien, also für die Beimengung bicyclischer Isomeren sprächen. Später jedoch, B. 50, 1287 (1917) führen diese Autoren den Umstand darauf zurück, dass das damals angewandte Elemol nicht übers Benzoat gereinigt war, und dass reines Elemol z. B. ein Tetrahydro-elemen von richtiger Mol. Refr. (d. h. für monocyclisches Produkt stimmend) liefert.

³⁾ B. 50, 1842 (1917).

⁴⁾ Helv. 8, 263 (1925).

⁵⁾ Helv. 5, 359 (1922).

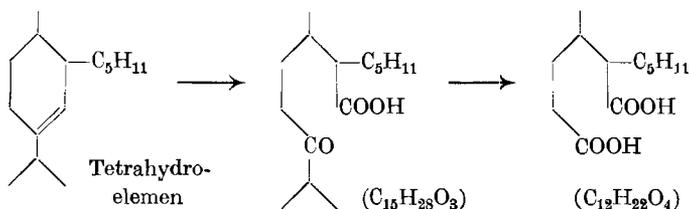
dagegen in geringer Ausbeute eine flüssige Verbindung der ungefähren Zusammensetzung $C_{14}H_{18}S$, die übers krystallisierte Pikrat isoliert wurde. Es handelt sich vielleicht um ein Thionaphenderivat, dessen Entstehung aus einem Sesquiterpen man sich etwa folgendermassen vorstellen könnte:



Die Gleichung soll natürlich nur der ungefähren Orientierung dienen. Die Lage einer Methylgruppe an einem quaternären Kohlenstoff könnte die Abspaltung beim Erhitzen mit Schwefel erklären. Da jedoch die Formel des Schwefelkörpers unsicher ist, lässt sich dieses Ergebnis vorläufig noch nicht für die Konstitutionsaufklärung des Elemols verwenden.

Ozonisation des Tetrahydro-elemens.

Um über die relative Lage der Hydroxylgruppe am unbekanntem Kohlenstoffgerüste des Elemols einige Auskunft zu erhalten, wurde ein schon von *Semmler* und *Futung Liao*¹⁾ begangener Weg nochmals etwas genauer und weiter verfolgt. Diese Forscher spalteten aus dem durch katalytische Hydrierung des Elemols gewonnenen Tetrahydro-elemol Wasser ab und behandelten das so gewonnene Tetrahydro-elemen mit Ozon. Aus der Zusammensetzung der dabei erhaltenen Spaltprodukte wurde eine Schlussfolgerung auf die Lage der Hydroxylgruppe gezogen. Es entstand nämlich ein flüssiges neutrales Ozonidspaltprodukt $C_{15}H_{28}O_2$, das als Ketoaldehyd angesehen wurde, da es durch Kaliumpermanganat zu einer flüssigen Ketosäure $C_{15}H_{28}O_3$ oxydiert werden konnte. Eine Ketosäure der gleichen Zusammensetzung entstand auch als direktes saures Ozonidspaltprodukt. Diese Ketosäure oxydierten *Semmler* und *Futung Liao* weiter mit Natriumhypobromit und sprechen das dabei erhaltene flüssige, durch Vakuumdestillation gereinigte Reaktionsprodukt als Dicarbonsäure $C_{12}H_{22}O_4$ an. Aber schon der Siedepunkt derselben, der zu 180—205° (12 mm) angegeben wird, zeigt, dass hier ein Gemisch vorlag und auch die erhaltenen Analysenwerte stimmten nur sehr mangelhaft mit den theoretischen überein (C + 1,38%, H - 0,61%). *Semmler* und *Futung Liao* interpretierten den Verlauf dieses Abbaus durch folgende hypothetische Formelbilder:



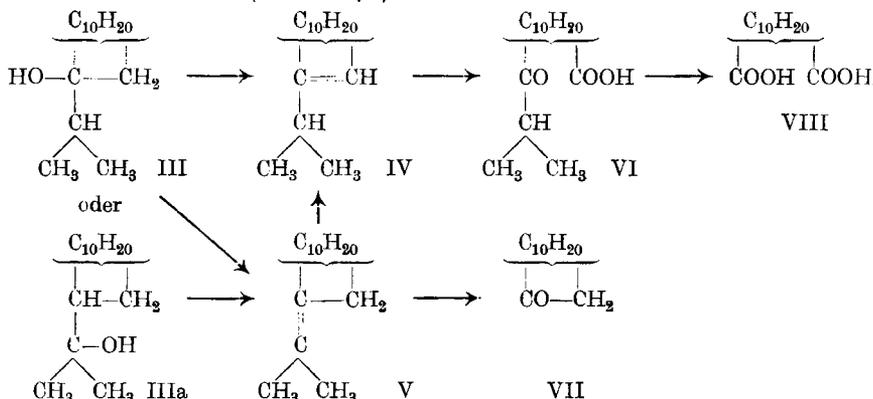
Auch wir oxydierten die bei der Ozonisation des Tetrahydro-elemens erhaltene Ketosäure $C_{15}H_{28}O_3$ weiter mit Natriumhypobromit.

¹⁾ B. 50, 1289 (1917).

Das Reaktionsprodukt wurde, um eine Zersetzung der Dicarbonsäure bei der Destillation zu vermeiden, zunächst in den Methyl ester verwandelt. Bei der fraktionierten Destillation wurde neben einem tiefer siedenden, nicht näher aufgeklärten Produkte der analysenreine Dimethylester der Dicarbonsäure $C_{12}H_{22}O_4$ erhalten, wodurch die von *Semmler* und *Futung Liao* vermutete Bruttoformel bestätigt wurde.

Aus den neutralen Ozonidspaltprodukten des Tetrahydro-elemens wurden neben dem Ketoaldehyd $C_{15}H_{28}O_2$ in beträchtlicher Menge ein tiefer siedendes Keton $C_{12}H_{22}O$ erhalten, dessen Formel noch durch die Analyse des krystallisierten Semicarbazons bestätigt wurde. Die drei bei der Bildung dieses Ketons abgespaltenen Kohlenstoffatome des Tetrahydro-elemens wurden in Form von Aceton nachgewiesen.

Es folgt also daraus unzweifelhaft, dass das Tetrahydro-elemen, trotzdem die Wasserabspaltung aus Tetrahydro-elemol bei gewöhnlicher Temperatur durchgeführt wurde, ein Gemisch von mindestens zwei Kohlenwasserstoffen (α - und β -) der Formeln IV und V vorstellt:



Vom α -Tetrahydro-elemen (IV) leitet sich die Ketosäure $C_{15}H_{28}O_3$ (VI) und weiter die Dicarbonsäure $C_{12}H_{22}O_4$ (VIII) ab. Das β -Tetrahydro-elemen (V) liefert dagegen bei der Ozonisation das Keton $C_{12}H_{22}O$ (VII). Auf das Vorhandensein eines Gemisches im Tetrahydro-elemen weist schon der unscharfe Siedepunkt hin, der ähnlich wie beim Elemen sich mindestens von ca. 110—120° (12 mm) erstreckt, während das Tetrahydro-elemol wie auch das Elemenol sehr scharf siedet.

Es kommen mithin für das Tetrahydro-elemol zwei Formeln III und IIIa in Betracht. Während sich aus III beide Tetrahydro-elemene direkt ableiten, ist die Bildung des α -Tetrahydro-elemens (IV) aus dem Alkohol IIIa nur durch Wanderung der Doppelbindung in den Ring, also unter Zwischenbildung des β -Isomeren (V) möglich.

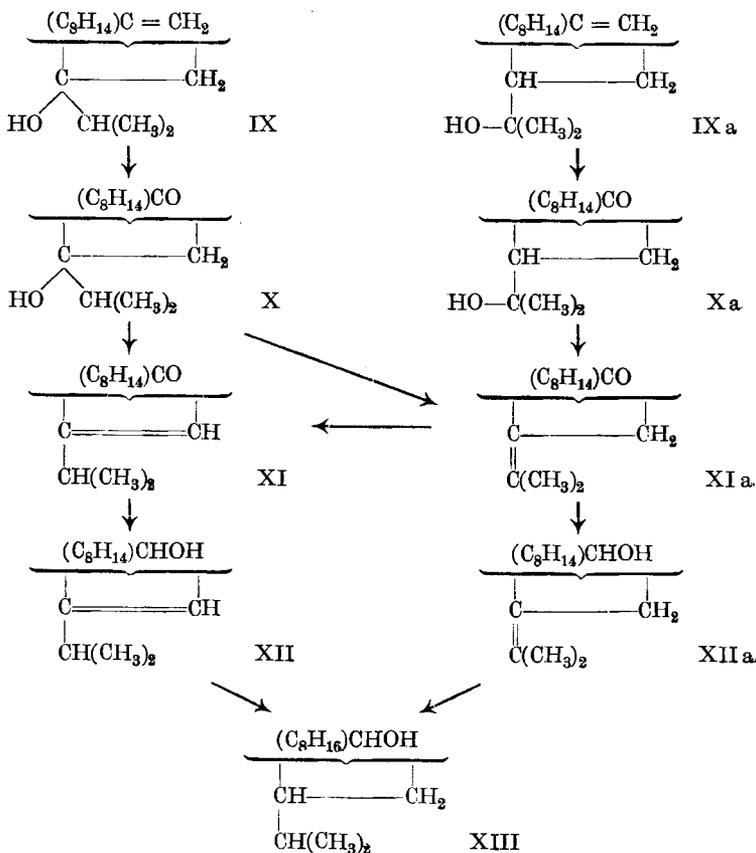
Ozonisation des Elemols und Elemens.

Die früheren¹⁾ Abbauprobversuche des Elemols führten zu keinen charakterisierbaren Substanzen. In Anbetracht der zwei Doppelbin-

¹⁾ *Jansch* und *Fantl*, l. c.

dungen und der leicht abspaltbaren Hydroxylgruppe des Elemols war nur bei Anwendung einer besonders gelinden Methode ein brauchbares Abbauresultat zu erwarten.

Es wurde daher die Ozonisierung des Elemols bei 0° in Petrolätherlösung¹⁾ untersucht. Das dabei entstehende schwerlösliche Produkt scheint aus einem Gemisch eines Mono- und eines Diozonids zu bestehen. Die Anwesenheit des ersteren ergibt sich aus den Spaltprodukten und dessen Bildung ist wohl eine Folge der Schwerlöslichkeit in Petroläther, die den vollständigen Übergang ins Diozonid verhindert. Es bleibt vorerst noch dahingestellt, ob nicht sogar zwei Mono-ozonide vorliegen, entstanden durch gesonderte Anlagerung von Ozon an jede der beiden Doppelbindungen des Elemols. Da beim Aufarbeiten der Ozonidspaltprodukte ausser der untersuchten auch noch andere bisher nicht genauer charakterisierte sowohl neutrale wie saure Bestandteile erhalten wurden, ist es gut denkbar, dass sich dieselben entweder vom Diozonid oder einem zweiten Mono-ozonid ableiten.



¹⁾ Harries, B. 45, 936 (1912).

Durch fraktionierte Destillation der neutralen Ozonidspaltprodukte wurde als Hauptbestandteil ein einfach ungesättigter Ketonalkohol $C_{14}H_{24}O_2$ erhalten. Dieser liefert nur ein amorphes Semicarbazon und ändert beim Kochen mit Natronlauge seine Zusammensetzung nicht, enthält also keinen Peroxydsauerstoff. Beim Kochen mit Ameisensäure wird dagegen, wie zu erwarten war, unter Wasserabspaltung das zweifach ungesättigte Keton $C_{14}H_{22}O$ gebildet.

Es folgt also daraus, dass beim Ozonisieren des Elemols eine Methylengruppe abgespalten wird. Man kann daher die unaufgeklärte Gruppe $C_{10}H_{16}$ des Elemols in $C_8H_{14}C = CH_2$ auflösen. Man kommt so ausgehend von den Formeln III und IIIa des Tetrahydro-elemols zu den Formeln IX und IXa für Elemol. Der Ketonalkohol $C_{14}H_{24}O_2$ wäre dann durch X und Xa, das Keton $C_{14}H_{22}O$ durch XI und XIa dargestellt. Da in der Gruppe C_8H_{14} noch eine weitere Doppelbindung enthalten ist, so könnten bei allen diesen Verbindungen Gemische isomerer Ketone vorliegen, falls im Elemol zwei Methylengruppen enthalten sind. Beim Keton $C_{14}H_{22}O$ ist ferner das Vorliegen eines Gemisches mit verschiedener Lage der Doppelbindung in der Nachbarschaft der Isopropylgruppe anzunehmen. Diese Gruppierung wurde hier nicht durch direkte Ozonisierung des Ketons nachgewiesen, sondern aus dem bei den Tetrahydro-elemenen erzielten Resultate gefolgert. Im Zusammenhange damit sei noch erwähnt, dass das Vorkommen des Terpinolentypus auch beim lange mit Ameisensäure behandelten Elemen durch die Auffindung von Aceton unter den Ozonidspaltprodukten nachgewiesen wurde.

Es wurde dann auch noch ein Anhaltspunkt gewonnen für die relative Lagerung der beiden Doppelbindungen des Elemols. Bei konjugierter Bindungsart derselben müsste im Keton $C_{14}H_{22}O$ eine α, β -unge-sättigte Verbindung vorliegen, was aber nicht der Fall ist. Denn dasselbe wird von Zinkstaub und Natronlauge nicht hydriert und durch Behandlung mit Natrium und Alkohol wird nur ein Mol Wasserstoff aufgenommen unter Entstehung des zweifach ungesättigten Carbinols $C_{14}H_{24}O$ (XII bzw. XIIa). Die beiden Doppelbindungen wurden durch katalytische Hydrierung zum gesättigten Carbinol $C_{14}H_{28}O$ (XIII) nachgewiesen. Die Doppelbindungen des Elemols können sich also nicht in konjugierter Lage befinden¹⁾.

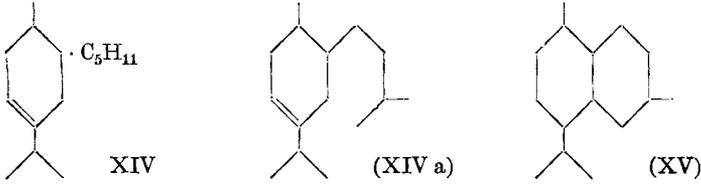
Synthese des 1-Methyl-2-isoamyl-cyclohexanons-4.

Semmler und *Futung Liao*²⁾ haben für das Tetrahydro-elemen die Formel XIV zur Diskussion gestellt. Bei Richtigkeit dieser Formel,

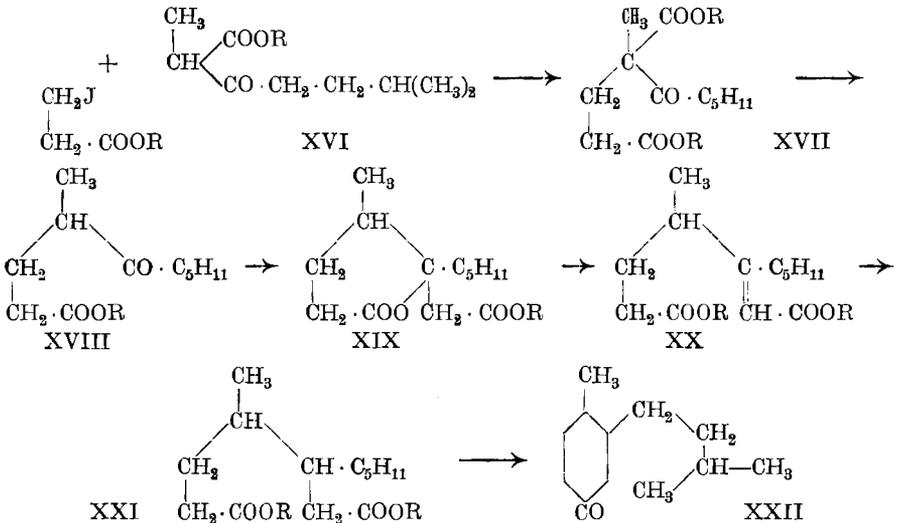
¹⁾ *Semmler* und *Futung Liao*, l.c. 797, ziehen die gleiche Schlussfolgerung aus der Beständigkeit von Elemol gegen Natrium und Alkohol. Beweisend für die Abwesenheit einer cyclischen konjugierten Doppelbindung ist dieses Verhalten jedoch nicht, da *Semmler*, B. 34, 3125 (1901), beim Terpinen auch Beständigkeit gegen Natrium und Alkohol konstatiert hat.

²⁾ l.c. 1290.

die bei Auflösung der Gruppe C_5H_{11} zu Isoamyl (XIVa) dem Cadalin-skelett (XV) entsprechen würde, wäre das Keton VII ein 1-Methyl-2-isoamyl-cyclohexanon-4.



Zur Entscheidung wurde daher letzteres Keton synthetisch hergestellt. Der α -Isocapronyl-propionsäure-ester (XVI) wurde mit β -Jodpropionsäure-ester kondensiert und der entstandene Keto-dicarbon-ester (XVII) zur γ -Isocapronyl-valeriansäure verseift. Deren Ester (XVIII) liefert bei der Umsetzung mit Zink und Bromessigester hauptsächlich den Lactonester XIX neben vielleicht geringer Menge des ungesättigten Dicarbonesters XX. Beim Erhitzen mit alkoholischer Bromwasserstoffsäure wird dieses Gemisch vollständig in XX verwandelt, woraus



beim katalytischen Hydrieren γ -Methyl- δ -isoamyl-pimelinsäure-ester (XXI) entsteht, der nach Kondensation mit Natrium und Verseifung des primär gebildeten Ketoesters das gewünschte Keton XXII lieferte. Da sich das Semicarbazon desselben von dem des Ketons $C_{12}H_{22}O$ aus Tetrahydro-elemen als verschieden erwies, kann Elemol nicht das Kohlenstoffgerüst XIV besitzen, es sei denn, dass sich die beiden Ketone durch cis- und trans-Stellung der Alkylgruppen voneinander unterscheiden würden. Die schon oben erwähnte hohe Dichte des Elemols spricht aber mehr für das Vorliegen eines vom Cadinentypus abweichenden Kohlenstoffgerüsts.

Experimenteller Teil.

Reindarstellung des Elemols übers Benzoat.

Ausgegangen wurde von einem uns von der Firma *Schimmel & Co.* in liebenswürdiger Weise zur Verfügung gestellten Nachlauf des Manila-Elemiöls. Es war dies das gleiche Präparat, von dem auch *Jansch* und *Fantl* für ihre Untersuchung benützten. Die bei 135—150° (12 mm) siedende Hauptfraktion wurde nach der modifizierten Vorschrift von *Semmler* und *Futung Liao*¹⁾ übers Benzoat gereinigt.

85 gr der Fraktion wurden in 340 gr Pyridin gelöst und unter Eiskühlung 110 gr Benzoylchlorid zugetropft. Nach 12-stünd. Stehen bei Zimmertemperatur wurde die Umsetzung durch 2-stünd. Erhitzen am Wasserbade vervollständigt. Aufgearbeitet wurde durch Eingiessen in Wasser, Aufnehmen in Äther und Schütteln der ätherischen Lösung mit Salzsäure und Wasser. Beim Destillieren im Hochvakuum wurde neben einem unscharf siedenden Vorlauf 107 gr des bei 160—164° (0,25 mm) siedenden Elemol-benzoats erhalten. Dieses wurde durch mehrstündiges Kochen mit alkoholischer Kalilauge verseift. Zur Isolierung des reinen Elemols ist es nicht nötig, das Benzoat vollständig zu destillieren, sondern es genügt im Hochvakuum die bis 160° siedenden Anteile zu entfernen und dann den gesamten Rückstand zu verseifen.

Die Hauptmenge des Verseifungsprodukts siedet bei 141—142° (12 mm), erstarrt vollständig und schmilzt bei 47°.

$$[\alpha]_D = -2,33 \text{ (in ca. 20-proz. alkohol. Lösung), } d_4^{18} = 0,9345, n_D^{18} = 1,4980$$

$$M_D \text{ ber. für } C_{15}H_{26}O \mid \bar{2} = 69,86, \text{ für } C_{15}H_{26}O \mid \bar{1} = 68,12, \text{ gef.} = 69,72$$

$$0,1223 \text{ gr Subst. gaben } 0,3643 \text{ gr CO}_2 \text{ und } 0,1276 \text{ gr H}_2\text{O}$$

$$\begin{array}{l} C_{15}H_{26}O \text{ Ber. C } 81,08 \text{ H } 11,71\% \\ \text{Gef. „ } 81,25 \text{ „ } 11,68\% \end{array}$$

Zum Vergleich wurde ungefähr nach der Vorschrift von *Jansch* und *Fantl* eine gewisse Menge Elemol gereinigt. Ein Teil der oben zur Benzoylierung benützten Fraktion wurde einige Monate auf Ton gestrichen und liegen gelassen, dann im Vakuum destilliert und die bei 141—143° (12 mm) siedende Hauptfraktion nochmals einen Monat auf Ton gelassen. Nach der Destillation besitzt jetzt die Hauptmenge den Smp. 47° und gibt mit dem aus dem Benzoat regenerierten Produkt keine Depression. $[\alpha]_D = -1,04$ (in ca. 20-proz. alkoholischer Lösung).

Zur Prüfung der Rohfraktion des Elemols auf einen etwaigen Gehalt an primären oder sekundären Alkoholen wurde dieselbe mit Phtalsäureanhydrid auf 130° erhitzt, wobei jedoch keine Phtalestersäure erhalten wurde.

Untersuchung des Elemens.

20 gr Elemol wurden mit der doppelten Menge Ameisensäure 3 Stunden am Rückfluss gekocht. Den von der Ameisensäure befreiten

¹⁾ B. 49, 794 (1916).

Kohlenwasserstoff destillierte man zweimal über Natrium, wonach 13 gr eines gleichmässig zwischen 105—120° (12 mm) siedenden Kohlenwasserstoffgemisches erhalten wurde; von der tiefsten und der höchsten Fraktion wurden die Daten bestimmt:

a) Sdp. 105—115° (12), $d_4^{14} = 0,8824$, $n_D^{14} = 1,5023$, M_D ber. für $C_{15}H_{24}\bar{3} = 67,88$, gef. = 68,31.

b) Sdp. 117—120° (12), $d_4^{14} = 0,8914$, $n_D^{14} = 1,5133$, M_D gef. = 68,87.

Um zu sehen, ob die Isomerisierung schon ein Ende gefunden hatte, wurde das Kohlenwasserstoffgemisch nochmals 6 Stunden mit Ameisensäure gekocht; die Daten der entsprechenden Fraktionen waren danach aber praktisch unverändert.

Ozonisation. Element wurde in Kohlenstofftetrachlorid gelöst und bis zur Sättigung mit Ozon behandelt. Nach dem Absaugen des Lösungsmittels im Vakuum wurde das Ozonid durch Erhitzen mit Wasser am Dampfbade gespalten und ein Teil des Wassers abdestilliert. Das Destillat gab beim Versetzen mit einer wässrigen Lösung von p-Nitrophenylhydrazin-chlorhydrat einen Niederschlag, der nach Smp. und Mischprobe mit dem p-Nitrophenylhydrazon des Acetons (Smp. 148°) identisch war.

Aus den höhermolekularen sauren und neutralen Ozonidsplattprodukten konnte weder eine einheitliche Fraktion noch ein kristallisiertes Semicarbazon erhalten werden.

Dehydrierung des Elemols und des Elemens mit Schwefel.

Es wurde dabei das gleiche Resultat erhalten, gleichgültig ob vom rohen oder vom übers Benzoat gereinigten Elemol ausgegangen wurde. Die einzelnen Präparate wurden mit der 3 Atomen entsprechenden Menge Schwefel in der üblichen Weise behandelt und die bei 130—170° (12 mm) siedenden Anteile des Dehydrierungsprodukts mit der alkoholischen Lösung von 0,1 Gewichtsteilen Pikrinsäure versetzt und in Porzellanschalen verdunsten gelassen. Das abgeschiedene Pikrat wurde nach mehrtägigem Stehen auf Ton gestrichen, um es von anhaftendem Öl zu befreien und, dann durch Erhitzen mit Ammoniak gespalten. Es wird so in kaum über 1-proz. Ausbeute ein bei etwa 150° (12 mm) siedendes Öl erhalten. Beim Versetzen mit der gleichen Gewichtsmenge Pikrinsäure in Alkohol bildet sich quantitativ ein in orangeroten Nadeln kristallisierendes Pikrat, das nach dem Umkristallisieren aus Alkohol bei 111—112° schmilzt. In analoger Weise wurde auch das Styphnat hergestellt, das bei langsamem Kristallisieren aus alkoholischer Lösung in Form gut ausgebildeter orangeroter Prismen gewonnen wurde, die bei 110—111° schmelzen. Durch Zerlegen des gereinigten Pikrats mit Natronlauge wird wieder ein bei 150° (12 mm) siedendes schwefelhaltiges Öl erhalten, das sich ziemlich unzersetzt auch über Natrium destillieren lässt. Infolge der kleinen zur Verfügung stehenden Mengen

ist es bisher nicht gelungen, aus dem Öl, dem Pikrat und dem Styphnat zu übereinstimmenden Analysenresultaten zu gelangen. Es ist auch nicht sicher, ob das Öl und das Pikrat einheitlich waren; bei manchen Dehydrierungsversuchen hat sich auch noch nebenbei ein anderes schwerer lösliches Pikrat vom Smp. 174° isolieren lassen. Das prächtig krystallisierte Styphnat lieferte auf die Formel $C_{14}H_{18}S$ (für den Grundkörper) hinweisende Analysenwerte, die aber nur als vorläufige zu betrachten sind:

4,307 mgr Subst.	gaben	8,083 mgr CO_2	und	1,571 mgr H_2O
4,484 mgr Subst.	gaben	8,450 mgr CO_2	und	1,719 mgr H_2O
3,252 mgr Subst.	gaben	6,110 mgr CO_2	und	1,160 mgr H_2O
2,040 mgr Subst.	gaben	0,173 cm^3 N_2	(21°, 720 mm)	
2,822 mgr Subst.	gaben	0,230 cm^3 N_2	(21°, 720 mm)	
0,1252 gr Subst.	verbrauchten	23,55 cm^3	1/42,7-n. Bariumhydroxydlösung ¹⁾	
0,1008 gr Subst.	verbrauchten	19,05 cm^3	1/42,7-n. Bariumhydroxydlösung	
$C_{14}H_{18}S.C_6H_5O_2N_3$	Ber.	C 51,83	H 4,53	N 9,07% Mol. Gew. 463
	Gef.	„ 51,21	„ 4,08	„ 9,33% „ „ 452,1
		„ 51,41	„ 4,29	„ 8,97% „ „ 451,6
		„ 51,25	„ 3,99%	

Als Beleg für den Schwefelgehalt sei das Ergebnis beim Pikrat mitgeteilt:

4,517 mgr Subst.	gaben	2,348 mgr $BaSO_4$
5,741 mgr Subst.	gaben	3,105 mgr $BaSO_4$
$C_{14}H_{18}S.C_6H_5O_2N_3$	Ber.	S 7,16
	Gef.	7,14 und 7,43%

Behandlung des 1-Methyl-2-isoamyl-4-isopropyl-benzols mit Schwefel.

Zur Orientierung wurde noch vergleichsweise die Einwirkung von Schwefel auf diesen Körper untersucht, der durch Kochen des von *Semmler, Jonas* und *Roenisch*²⁾ synthetisch gewonnenen Alkohols I mit Ameisensäure erhalten wurde. Der bei 111—115° (12 mm) siedende Kohlenwasserstoff gab beim Erhitzen mit 3 Atomen Schwefel ein Umsetzungsprodukt, aus dem sich kein krystallisiertes Pikrat isolieren liess.

Herstellung des Tetrahydro-elemols und Tetrahydro-elemens.

Das übers Benzoat gereinigte Elemol wurde in Essigesterlösung in Gegenwart von Platinschwarz mit Wasserstoff behandelt. Nachdem zwei Mol Wasserstoff aufgenommen waren, konnte weder durch Aktivieren des Katalysators mit Luft noch durch Erhitzen des Reaktionsgemisches auf ca. 70° eine weitere Wasserstoffabsorption bewirkt werden. Der hydrierte Alkohol sott bei 136—139° (12 mm) und erstarrte rasch zu einer glasigen Masse, die bei etwa 58—59° schmolz.

¹⁾ Die Substanz wurde mit 10 cm^3 Wasser und 10 cm^3 Äther übergossen und in Gegenwart von Phenolphthalein titriert. Zum Vergleich wurden auch Cadalin- und Retenpikrat ebenso mit gutem Resultate titriert.

²⁾ B. 50, 1833 (1917).

0,1245 gr Subst. gaben 0,3633 gr CO₂ und 0,1495 gr H₂O

C₁₅H₃₀O Ber. C 79,64 H 13,27%

Gef. „ 79,64 „ 13,44%

Zur Überführung ins Tetrahydro-elemen wurde der Alkohol, um Umlagerungen der Doppelbindung möglichst zu vermeiden, mit dem doppelten Gewichte Ameisensäure unter Eiskühlung versetzt und dann 2 Tage geschüttelt. Der fast quantitativ entstandene Kohlenwasserstoff sott unscharf bei 109—118° (12 mm).

Zur Prüfung der Ozonidspaltprodukte des Tetrahydro-elemens auf einen etwaigen Gehalt an Aceton, wurden 6 gr in Kohlenstoff-tetrachloridlösung ozonisiert. Es konnte tatsächlich in der oben beim Elemen beschriebenen Weise Aceton nachgewiesen werden.

Ozonisation des Tetrahydro-elemens in Eisessiglösung.

48,5 gr Tetrahydro-elemen wurden in 2 Portionen in 300 cm³ Eisessig unter Eiskühlung so lange mit Ozon behandelt, bis eine entnommene Probe kein Brom mehr aufnahm. Zur Zersetzung des Ozonides wurde die Lösung allmählich bis auf 110° erhitzt und dann 2 Stunden bei dieser Temperatur gehalten. Nach dem Absaugen des Eisessigs im Vakuum wurde der Rückstand in Äther gelöst und durch Schütteln mit 5-proz. Natronlauge und Wasser in neutrale (25 gr) und saure (29 gr) Bestandteile getrennt.

Neutrale Ozonisationsprod. des Tetrahydro-elemens.

Diese wurden zweimal bei 12 mm durchfraktioniert, wonach man folgende Anteile erhielt:

1. 107—115° 2,2 gr farbloses dünnflüssiges Öl
2. 115—123° 6,9 „ „ „ „
3. 123—128° 7,7 „ „ „ „
4. 128—140° 2,9 „ „ „ „
5. 140—150° 1,1 „ „ ziemlich dickflüssiges Öl
6. 150—190° 3,6 „ gelbl. dickflüssiges Öl

Fraktion 1 gab in methylalkoholischer Lösung mit Semicarbazid behandelt nach dem Verdunsten des Methylalkohols in guter Ausbeute ein Semicarbazon, das nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Methylalkohol bei 205—206° schmolz.

3,652 mgr Subst. gaben 8,500 mgr CO₂ und 3,361 mgr H₂O

4,396 mgr Subst. gaben 10,270 mgr CO₂ und 3,964 mgr H₂O

1,920 mgr Subst. gaben 0,317 cm³ N₂ (19°, 723 mm)

1,409 mgr Subst. gaben 0,236 cm³ N₂ (19°, 723 mm)

C₁₂H₂₃ON₃ (?) Ber. C 63,91 H 10,34 N 18,74%

Gef. „ 63,51; 63,72 „ 10,29; 10,09 „ 18,34; 18,63%

Die Analyse stimmt vielleicht zufällig auf das Semicarbazon des niederen Homologen des Ketons C₁₂H₂₂O (VII), also des Ketons C₁₁H₂₀O. Es bleibt unsicher, ob hier nicht ein Gemisch vorliegt.

Von Fraktion 3 wurde eine kleine Menge ins Semicarbazon verwandelt, das nach dem Umkrystallisieren aus Methylalkohol bei 169° schmolz.

4,010 mgr Subst. gaben 9,610 mgr CO₂ und 3,70 mgr H₂O
 2,540 mgr Subst. gaben 0,389 cm³ N₂ (14°, 726 mm)
 C₁₃H₂₈ON₃ Ber. C 65,20 H 10,57 N 17,55%
 Gef. „ 65,39 „ 10,32 „ 17,40%

Es liegt also das Semicarbazon des Ketons C₁₂H₂₂O (VII) vor.

Fraktion 4 gab eine kleine Menge des gleichen bei 169° schmelzenden Semicarbazons neben einer grösseren Menge öligere Produkte.

Die Fraktion 2 und die Hauptmenge der Fraktion 3 (der Teil, der nicht ins Semicarbazon verwandelt wurde) wurden zur Zerlegung vielleicht vorhandener Peroxyde 1 Stunde mit 10-proz. Natronlauge gekocht und dann das Produkt in Äther aufgenommen. Der Sdp. der Substanz hatte durch diese Behandlung keine Änderung erfahren, dagegen verschmierte ein kleiner Teil und blieb als Destillationsrückstand zurück. Ein bei 127—128° (12 mm) siedender Teil der Hauptfraktion wurde analysiert.

0,0881 gr Subst. gaben 0,2533 gr CO₂ und 0,0980 gr H₂O
 0,0791 gr Subst. gaben 0,2282 gr CO₂ und 0,0892 gr H₂O
 C₁₂H₂₂O (VII) Ber. C 78,99 H 12,23%
 Gef. „ 78,43; 78,70 „ 12,45; 12,62%

Die Fraktionen 5 und 6 wurden zusammen mit 10-proz. Natronlauge 1 Stunde gekocht und dann in saure und neutrale Bestandteile zerlegt. Etwa die Hälfte der Substanz wurde als ein Gemisch von Säuren gewonnen, die wahrscheinlich durch Umlagerung aus Aldehyd-peroxyden entstanden. Die regenerierten neutralen Teile hatten in der Hauptsache einen unveränderten Siedepunkt. Sie wurden wegen des unscharfen Siedepunktes nicht weiter untersucht. Ein kleiner Teil, der unter 140° (12 mm) sott, wurde mit dem Produkt der Fraktion 3 vereinigt.

Untersuchung der sauren Anteile des Ozonidspaltproduktes des Tetrahydro-elemens.

Dieser wurde dreimal bei 1 mm Druck durchfraktioniert und dabei folgende Fraktionen erhalten:

1. 125—155° 9,8 gr
2. 155—170° 15,0 gr
3. 170—200° 4,2 gr

Die Fraktion 1 löste sich zum Unterschiede der andern nicht völlig in Alkali und es scheinen hier also wohl teilweise bei der Destillation entstandene Zersetzungsprodukte vorzuliegen.

Fraktion 3 wurde nicht weiter untersucht.

Von der Fraktion 2 siedete die Hauptmenge bei ca. 162° (12 mm). Da hier die von *Semmler* und *Futung Liao* schon analysierte Ketosäure C₁₅H₂₈O₃ (VI) vorliegt, wurde dieselbe nicht analysiert, sondern mit Bromlauge zur Dicarbonsäure oxydiert.

15 gr Ketosäure wurden in Natronlauge gelöst und bei 0° mit einer aus 60 gr Natriumhydroxyd, 750 cm³ Wasser und 60 gr Brom her-

gestellten Bromlauge versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde 2 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen, dann mit Äther die Alkylhalogenide ausgezogen, mit Schwefeldioxyd gesättigt, mit Salzsäure angesäuert und die erhaltenen Säuren, nach Sättigung der Lösung mit Ammonsulfat, mit Äther ausgezogen.

Es wurden 15,1 gr Säure erhalten, die über das Silbersalz in den Methylester übergeführt wurden. Der erhaltene Ester wurde bei 15 mm destilliert und aus den Hauptfraktionen von 130—140° und 160—180° durch nochmaliges Destillieren 2 Analysenfraktionen von 127—129° und 170—175° (12 mm) abgetrennt.

Fraktion 127—129° (12 mm)

0,1016 gr Subst. gaben 0,2411 gr CO₂ und 0,0973 gr H₂O

0,1036 gr Subst. gaben 0,2453 gr CO₂ und 0,0957 gr H₂O

Gef. C 64,76; 64,60 H 10,72; 10,33%

Diese Fraktion gab kein krystallisiertes Semicarbazon und wurde nicht weiter untersucht.

Fraktion 170—175° (12 mm)

0,0751 gr Subst. gaben 0,1801 gr CO₂ und 0,0692 gr H₂O

0,0952 gr Subst. gaben 0,2276 gr CO₂ und 0,0852 gr H₂O

C₁₄H₂₆O₄ Ber. C 65,03 H 10,18%

Gef. „ 65,43; 65,24 „ 10,30; 10,01%

Es liegt hier also der Dimethylester der Dicarbonsäure C₁₂H₂₂O₄ vor (VIII).

Ozonisation des Elemols.

80 gr Elemol wurden in 4 Portionen in der 10-fachen Menge tief-siedenden, gegen Brom gesättigten Petroläthers unter Eiskühlung mit Ozon behandelt, bis eine Probe der Lösung kein Brom mehr addierte. Ein grosser Teil der entstandenen Ozonide war als zähflüssige Masse abgeschieden. Der Petroläther wurde hierauf unter Zusatz von Wasser am Dampfbade abdestilliert und der Rückstand 3 Stunden am Rückfluss gekocht. Nach dem Aufnehmen in Äther wurde durch Schütteln mit Sodalösung in saure und neutrale Anteile getrennt. Es wurden bisher nur die neutralen Produkte näher untersucht. Die etwa 15 gr betragenden sauren Spaltprodukte stellen ein unscharf siedendes Gemisch dar.

Die neutralen Produkte wurden bei 0,5 mm Druck fraktioniert und dabei folgende Anteile abgetrennt:

1. Sdp. 105—115°, 10,8 gr, 2. Sdp. 115—130°, 25,2 gr, 3. Sdp. 130—170°, 9,2 gr.

Die ersten beiden Fraktionen wurden noch zweimal destilliert und schliesslich ein mittlerer Anteil der Hauptfraktion vom Sdp. 121—123° (0,5 mm) analysiert:

0,1453 gr Subst. gaben 0,3968 gr CO₂ und 0,1399 gr H₂O

0,1693 gr Subst. gaben 0,4638 gr CO₂ und 0,1646 gr H₂O

C₁₄H₂₄O₂ Ber. C 74,91 H 10,83%

Gef. „ 74,50; 74,73 „ 10,77; 10,87%

Da die Substanz kein krystallisiertes Semicarbazon gab, wurde sie zur Zerstörung vielleicht vorhandener Peroxyde 1 Stunde mit 10-proz.

Natronlauge gekocht. Die Analysenwerte der Hauptfraktion waren danach jedoch im wesentlichen unverändert:

Sdp. ca. 135° (1 mm), Gef. C 74,73 und 74,78 H 11,03 und 10,81%

Ein 15° tiefer siedender Vorlauf enthielt etwa 1,5% C mehr und den gleichen H-Gehalt.

Trotzdem auch jetzt kein kristallisiertes Semicarbazon gewonnen werden konnte, zeigte der weitere Verlauf der Untersuchung, dass in dem analysierten Hauptanteil der Ketonalkohol $C_{14}H_{24}O_2$ (X bzw. Xa) vorlag.

Wasserabspaltung. Die gesamten neutralen Produkte wurden $\frac{1}{2}$ Stunde mit Ameisensäure gekocht und mehrmals bei 12 mm Druck fraktioniert destilliert. Es wurden schliesslich 3 Fraktionen analysiert (1—3):

1. Sdp. 86—89° (12 mm).

0,0892 gr Subst. gaben 0,2837 gr CO_2 und 0,0984 gr H_2O
Gef. C 86,78 H 12,34%

Da diese Fraktion anscheinend zur Hauptsache aus einem Kohlenwasserstoff besteht, wurde die unter 100° (12 mm) siedende Substanz zur Reinigung zweimal über Natrium destilliert und dann die erhaltene bei 80—85° (12 mm) siedende Hauptfraktion analysiert:

0,0742 gr Subst. gaben 0,2385 gr CO_2 und 0,0810 gr H_2O
0,0806 gr Subst. gaben 0,2600 gr CO_2 und 0,0871 gr H_2O
 $C_{12}H_{20}$ Ber. C 87,70 H 12,29%
 $C_{11}H_{18}$ „ „ 87,94 „ 12,06%
Gef. „ 88,01; 87,82 „ 12,21; 12,09%

Die geringe Menge der zur Verfügung stehenden Substanz erlaubte keine endgültige Entscheidung über die Zusammensetzung. Es ist übrigens auch möglich, dass ein Gemisch vorliegt.

2. Sdp. 120—123° (12 mm).

Dieselbe ist in der Hauptsache mit der Fraktion 3 identisch und enthält nur geringe Mengen einer kohlenstoffreicheren Verunreinigung.

Gef. C 82,0; 82,2 H 11,1; 11,2%

3. Sdp. 125—127° (12 mm).

Diese Fraktion bildet die Hauptmenge der Wasserabspaltungsprodukte und besteht nach der Analyse aus dem Keton XI (bzw. XIa).

0,1381 gr Subst. gaben 0,4115 gr CO_2 und 0,1345 gr H_2O
0,0820 gr Subst. gaben 0,2445 gr CO_2 und 0,0816 gr H_2O
 $C_{14}H_{22}O$ Ber. C 81,43 H 10,81%
Gef. „ 81,28; 81,36 „ 10,89; 11,14%

Keine dieser Fraktionen gab ein kristallisiertes Semicarbazon.

Reduktion des Ketons $C_{14}H_{22}O$ (Formel XI bzw. XIa).

1. Nach mehrstündigem Erhitzen des Ketons mit Zinkstaub und 20-proz. Kalilauge wurde es mit unveränderten Analysenwerten zurückgewonnen, während die Aufnahme von 1 Mol Wasserstoff den

Wasserstoffgehalt der Substanz um ca. 0,8% erhöht und den Kohlenstoffgehalt um etwa den gleichen Betrag herabgedrückt hätte.

2. Mit Natrium und Alkohol. Das Keton wurde mit der gleichen Gewichtsmenge Natrium und der 10-fachen Menge absoluten Alkohol unter Erhitzen im Ölbad auf 110° reduziert. Das Reduktionsprodukt wurde einmal im Vakuum destilliert und dann mit der gleichen Gewichtsmenge Phtalsäure-anhydrid auf 130° erhitzt. Der aus der entstandenen Phtalestersäure regenerierte Alkohol sott bei 119—122° (12 mm):

0,0909 gr Subst. gaben 0,2683 gr CO₂ und 0,0981 gr H₂O
 C₁₄H₂₄O (XII bezw. XII a) Ber. C 80,69 H 11,62%
 Gef. „ 80,52 „ 12,07%

3. Katalytische Hydrierung. Das so gewonnene Carbinol wurde in Essigesterlösung in Gegenwart von Platinschwarz mit Wasserstoff geschüttelt. Nach der Aufnahme von 2 Mol Wasserstoff kam die Hydrierung zum Stillstande. Das Reduktionsprodukt siedet bei ca. 120° (12 mm).

0,0883 gr Subst. gaben 0,2572 gr CO₂ und 0,1066 gr H₂O
 C₁₄H₂₈O (XIII) Ber. C 79,25 H 13,21%
 Gef. „ 79,47 „ 13,51%

Synthese des 1-Methyl-2-isoamyl-cyclohexanons-4 (XXII).

Die nötige Isocapronsäure wurde nach König¹⁾ durch Erhitzen von Isobutyl-malonsäure hergestellt und mit Phosphopentachlorid ins Säurechlorid übergeführt.

Der α -Isocapronyl-propionsäure-äthylester (XVI) wurde nach Locquin²⁾ durch Methylierung des aus Acetessigester und Isocapronylchlorid hergestellten α -Isocapronyl-acetessigesters gewonnen. Bei der Behandlung des letzteren mit Methyljodid in Gegenwart von Natriumäthylat wird nämlich zugleich die Acetylgruppe abgespalten.

α -Methyl- α -isocapronyl-bernsteinsäure-äthylester (XVII). 7,3 gr Natrium wurden in 130 cm³ absoluten Alkohol gelöst, 63,2 gr α -Isocapronyl-propionsäure-ester und dann 72 gr β -Jodpropionsäure-äthylester zugegeben. Nach eintäg. Erhitzen am Wasserbade wurde die Hälfte des Alkohols am Dampfbade abdestilliert, mit Wasser versetzt und mit Äther ausgezogen. Durch Schütteln mit Natronlauge wurden der ätherischen Lösung 12 gr saure Anteile entzogen (vergl. darüber unten). Beim Destillieren der neutralen Reaktionsprodukte wurde neben einem grossen Vorlauf 29 gr der Verbindung XVII vom Sdp. 170—180° (11 mm) erhalten, wovon eine Mittelfraktion analysiert wurde:

0,1154 gr Subst. gaben 0,2691 gr CO₂ und 0,0984 gr H₂O
 C₁₆H₂₈O₂ (XVII) Ber. C 64,00 H 9,33%
 Gef. „ 63,63 „ 9,54%

¹⁾ M. 15, 20 (1894).

²⁾ Bl. [3] 31, 599 (1904).

γ -Isocapronyl-valeriansäure (Säure entspr. Formel XVIII). Die 29 gr des Esters XVII wurden mit 60 cm³ konz. Salzsäure 1 Tag am Rückfluss gekocht. Über 17 gr des Reaktionsproduktes sieden bei 183—184° (12 mm) und bestehen aus der gewünschten Säure:

0,1016 gr Subst. gaben 0,2446 gr CO₂ und 0,0904 gr H₂O

C₁₁H₂₀O₃ Ber. C 66,00 H 10,00%

Gef. „ 65,70 „ 9,96%

Die oben bei der Gewinnung des Esters XVII erhaltenen sauren Anteile geben bei der Verseifung mit Salzsäure eine weitere Menge der Säure XVIII. Mit alkoholischer Schwefelsäure wurde daraus der bei 143—144° (12 mm) siedende Äthylester hergestellt.

Kondensation von XVIII mit Bromessigester. In Benzol-lösung trat nur ein Bruchteil des Ketoesters in Reaktion, während beim Arbeiten in ätherischer Lösung eine befriedigendere Ausbeute erzielt wurde. 21,5 gr des Esters XVIII und 17,5 gr Bromessigester wurden in 40 cm³ Äther gelöst, 7,4 gr mit Jod aktiviertes Zink zugesetzt, durch kurzes Anwärmen die Reaktion eingeleitet und durch Rückflusskochen zu Ende geführt. Bei der Destillation des Reaktionsproduktes wurden 13 gr der bei 155—160° (1 mm) siedenden Hauptfraktion erhalten, die nach der Analyse einer Mittelfraktion in der Hauptsache aus dem δ -Lacton der γ -Methyl- δ -isoamyl- δ -oxypimelin-äthylestersäure (XIX) besteht. Der Ester XX könnte höchstens in Spuren vorhanden sein.

0,1726 gr Subst. gaben 0,4159 gr CO₂ und 0,1522 gr H₂O

C₁₇H₃₀O₄ (XX) Ber. C 68,40 H 10,16%

C₁₅H₂₆O₄ (XIX) „ „ 66,62 „ 9,70%

Gef. „ 65,73 „ 9,87%

δ -Penten- γ -methyl- δ -isoamyl- α, ϵ -dicarbonsäure-diäthylester (XX). Das oben gewonnene Kondensationsprodukt wurde in 50 cm³ absol. Alkohol gelöst und die Lösung mit trockenem Bromwasserstoff gesättigt. Nach einstünd. Rückflusskochen wurde die Hälfte des Alkohols abdestilliert, mit Wasser versetzt und in Äther aufgenommen. Nach der Trennung in saure und neutrale Bestandteile durch Sodalösung wurde der geringfügige saure Anteil mit alkoholischer Schwefelsäure verestert und dann mit dem neutralen vereinigt. Nach zweimaliger Destillation im Hochvakuum siedet die Hälfte bei 134—135° (0,25 mm). Alle Fraktionen sind bromfrei.

0,1179 gr Subst. gaben 0,2968 gr CO₂ und 0,1074 gr H₂O

C₁₇H₃₀O₄ Ber. C 68,40 H 10,16%

Gef. „ 68,68 „ 10,19%

γ -Methyl- δ -isoamyl-pimelinsäure-äthylester (XXI). Die katalytische Hydrierung des Esters XX wurde in Essigesterlösung in Gegenwart von Platinschwarz ausgeführt. Das Hydrierungsprodukt siedet bei 165° (12 mm).

0,1029 gr Subst. gaben 0,2580 gr CO₂ und 0,0995 gr H₂O

C₁₇H₃₂O₄ Ber. C 68,00 H 10,70%

Gef. „ 68,42 „ 10,81%

1-Methyl-2-isoamyl-cyclohexanon-4 (XXII). Der Ester XXI wurde mit 1 Atom Natrium in Xylollösung bis zur Auflösung des Metalls am Rückfluss gekocht. Nach dem Durchschütteln mit Salzsäure und Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wurde das gesamte Reaktionsprodukt durch Kochen mit 20-proz. Salzsäure verseift und die neutralen Anteile destilliert. Das entstandene Keton siedet bei etwa 120° (12 mm) und liefert quantitativ ein Semicarbazon, das nach dem Umkrystallisieren aus Methylalkohol bei 171° schmilzt und mit dem bei 169° schmelzenden Semicarbazon des Ketons VII (vom Abbau des Tetrahydro-elemens) eine starke Smp.-Depression ergibt.

3,710 mgr Subst. gaben 8,810 mgr CO₂ und 3,56 mgr H₂O

3,205 mgr Subst. gaben 0,498 cm³ N₂ (18°, 730 mm)

C₁₃H₂₅ON₃ Ber. C 65,21 H 10,53 N 17,57%
 Gef. „ 64,79 „ 10,74 „ 17,50%

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

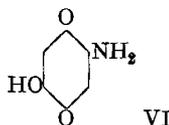
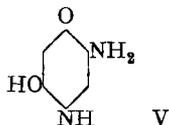
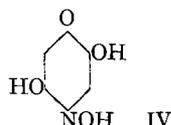
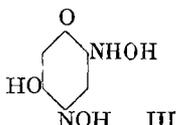
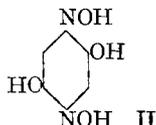
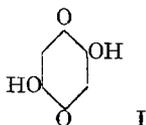
Über Oxime von Amino- und Oxy-chinonen der Benzolreihe

von F. Kehrman und Max Sterchi.

(27. VIII. 26.)

I. Dioxy-chinon-oxim.

Wie der Eine von uns und Tiesler¹⁾ vor längerer Zeit gefunden haben, verwandelt sich das symmetrische Dioxy-chinon (F. I) unter der Einwirkung von salzsaurem oder schwefelsaurem Hydroxylamin nicht etwa in das normale Dioxim (F. II), sondern merkwürdigerweise in den isomeren Körper (der Formel III), welcher demnach die Reste des Hydroxylamins nicht in para-, sondern in meta-Stellung enthält.



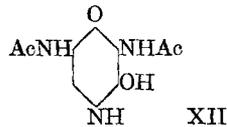
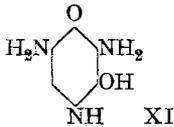
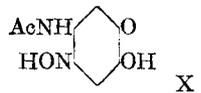
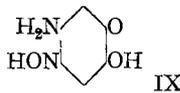
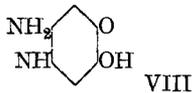
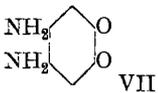
Wir haben nun den Versuch gemacht, das normale Dioxim (F. II) auf andere Weise darzustellen, bemerken aber gleich, dass uns dieses bisher nicht gelungen ist. Hingegen haben wir jetzt einige Methoden zur Darstellung des bisher ebenfalls unbekanntes Dioxy-chinon-mono-

¹⁾ J. pr. [2] 41, 87 (1890).

xims (F. IV) gefunden. Dieses entsteht einerseits durch Einwirkung nicht überschüssigen alkalischen Hydroxylamins auf das *Typke'sche* Imid¹⁾ (F. V), respektive auf das daraus leicht entstehende Amino-oxy-chinon²⁾ (F. VI), andererseits durch Verseifung seines Acetylderivats, welches wir aus Diacetyl-dioxy-chinon mit salzsaurem Hydroxylamin darstellen konnten.

II. Amido-oxy-chinon-oxim.

Wir haben diesen Körper durch Einwirkung von alkalischem Hydroxylamin auf das kürzlich von *E. Hoehn*³⁾ beschriebene Diamido-ortho-chinon (F. VII), welchem man auch die desmotrope parachinoide Formel VIII erteilen kann, erhalten können. Ihm kommt die Formel IX zu, da er durch Reduktion und Oxydation in Diamido-ortho-chinon zurückverwandelt wird. Bei seiner Bildung aus diesem Chinon und Hydroxylamin wird demnach die Iminogruppe durch den Rest des Hydroxylamins ersetzt, wenn man von der desmotropen parachinoïden Formel ausgeht.



Essigsäure-anhydrid und Natriumacetat verwandeln dieses Oxim in ein Mono-acetylderivat der wahrscheinlichen Formel X.

III. Derivate des Diamido-oxy-chinonimids.

Das Oxydationsprodukt des Triamido-resorcins aus Styphninsäure ist von *Schreder*⁴⁾ mit Hilfe von Ferrichlorid dargestellt worden. Er nennt es Amido-diimido-resorcinn. Entsprechend dem heutigen Stand unserer Kenntnisse auf diesem Gebiet kommt dem Körper die Formel eines Diamido-oxy-p-chinonimids (F. XI) oder eine desmotrope ortho-chinoïde Formel zu. Behandelt man ihn bei Zimmertemperatur mit Essigsäure-anhydrid und Natriumacetat, so entsteht ein schön krystallisierendes Diacetylderivat, welchem die Formel XII zukommen dürfte. Kalte Lauge spaltet daraus die Iminogruppe in Form von Ammoniak ab und es resultiert ein Diacetamido-oxy-chinon (F. XIII), welches durch alkalisches Hydroxylamin auffallenderweise in ein Dioxim, wahrscheinlich F. XIV, übergeführt wird. Dieses verliert bei der Reduktion und darauf folgenden Oxydation ein Stickstoffatom und liefert wieder das Diacetamido-oxy-chinonimid zurück (F. XII).

¹⁾ B. 16, 557 (1883).

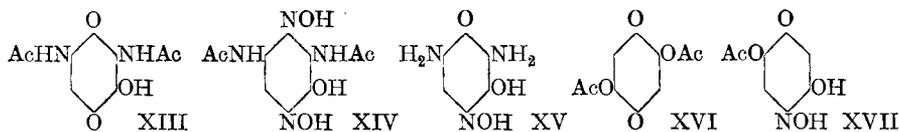
²⁾ B. 40, 1234 (1907).

³⁾ Helv. 8, 275 (1925).

⁴⁾ A. 158, 250 (1871).

Behandelt man endlich das Diamido-oxy-chinonimid direkt mit alkalischem Hydroxylamin, so wird die Iminogruppe durch die Oximinogruppe ersetzt; das entstandene Oxim (F. XV) geht, reduziert und oxydiert, wieder in Diamino-oxy-chinonimid über.

Wir bemerken zum Schlusse, dass wir gelegentlich unserer Versuche noch die Bildung einiger anderer Substanzen, insbesondere Azine beobachtet haben. Wir sehen von deren Beschreibung deswegen hier einstweilen ab, weil wir sie noch nicht genügend studiert haben.



Experimenteller Teil.

Diacetyl-dioxy-chinon (F. XVI).

5 gr gepulvertes Dioxy-chinon¹⁾, 15 gr Essigsäure-anhydrid und 1 bis 2 gr entwässertes Zinkchlorid wurden vermischt. Das Chinon löst sich schnell unter Wärmeentwicklung, und nach dem Erkalten krystallisiert das Acetylderivat in gelben Nadelchen. Zur Beendigung der Reaktion wurde eben aufgeköcht, abgekühlt und das überschüssige Anhydrid durch vorsichtigen Wasserzusatz zersetzt. Die ausgeschiedenen Krystalle wurden abgesaugt, mit Wasser gewaschen und über Schwefelsäure getrocknet. Erhalten 6 gr Rohprodukt. Aus trockenem Benzol wurden grosse citronengelbe Tafeln oder Prismen erhalten, deren Schmelzpunkt etwas unscharf bei 150—152° gefunden wurde. Löslich in Benzol, Äther, Eisessig und Alkohol, unlöslich in kaltem Wasser; wird beim Kochen damit schnell verseift. Zur Analyse bei 110° getrocknet.

$C_{10}H_8O_6$	Ber. C 53,57	H 3,57%
	Gef. „ 53,62	„ 3,50%

Monacetyl-dioxychinon-oxim (F. XVII).

2,24 gr Diacetyl-dioxychinon wurden in 25 cm³ Alkohol gelöst und nach Zusatz von 1 gr gepulvertem salzsaurem Hydroxylamin 12 Stunden bei Zimmertemperatur sich selbst überlassen. Hierauf wurde 5 Minuten lang bis nahe zum Sieden erhitzt, in eine Porzellanschale gegossen und der Alkohol weggeblasen. Der krystallinische braungelbe Rückstand wird mit wenig Wasser vermischt, abgesaugt, mit etwas Wasser vorsichtig gewaschen, getrocknet und schliesslich aus Benzol umkrystallisiert. Man erhielt so 80% der Theorie an hellgelben kleinen Krystallen, welche in Alkohol sehr leicht, weniger in Benzol, ziemlich in kaltem Wasser, leicht in siedendem löslich sind. Der Schmelzpunkt wurde bei 115—120°, unter Zersetzung, gefunden. Die Lösung in Natriumcarbonat ist zuerst orange gelb und wird beim Erwärmen

¹⁾ B. 21, 2374 (1888).

rot. Die Stickstoffbestimmung der über Schwefelsäure getrockneten Krystalle ergab

$C_8H_7O_5N$	Ber. N 7,11%
	Gef. „ 7,46%

Dioxy-chinon-oxim (F. IV).

Erwärmt man das vorstehend beschriebene Acetylderivat kurze Zeit mit Natronlauge auf dem Wasserbade, so wird die anfangs rote Lösung schnell orange-gelb, indem die Acetylgruppe abgespalten wird. Säuert man nun mit verdünnter Mineralsäure an, so krystallisiert bei genügender Konzentration das Oxim in gelbbraunen Nadelchen, welche in kaltem Wasser ziemlich, in heissem leicht löslich sind und aus diesem Lösungsmittel gut umkrystallisiert werden können. Zersetzt sich, ohne zu schmelzen, zwischen 170 und 180° und ist unlöslich in Benzol und Petroläther, leicht in Alkohol, Eisessig und Äther mit orange-gelber Farbe. Alkalicarbonate lösen mit roter, Ätzalkalien mit orange-gelber Farbe. Die Stickstoffbestimmung der bei 110° getrockneten Substanz ergab:

$C_8H_5O_4N$	Ber. N 9,03%
	Gef. „ 9,29%

Dasselbe Oxim bildet sich aus Amido-oxy-chinon, wenn 1 Molekel davon in Natronlauge kalt gelöst und 1½ Mol. Hydroxylamin-hydrochlorid hinzugefügt wird. Die anfangs tiefrote Lösung wird ziemlich schnell, innerhalb einiger Minuten, orange-gelb und der Endpunkt ist erreicht, wenn sich die Farbe nicht mehr ändert. Auf vorsichtigen Zusatz von Salzsäure wird die Lösung zuerst rot und dann gelb, worauf das Oxim auskrystallisiert und, wie vorstehend angegeben, gereinigt wird. Die Analyse und Vergleichung der Eigenschaften bewies die Identität mit Dioxy-chinon-monoxim. Wenn man die saure Mutterlauge, aus der sich das Oxim ausgeschieden hat, ausäthert, den Äther mit einigen Tropfen Lauge ausschüttelt und den alkalischen Extrakt ansäuert, erhält man noch eine gewisse Menge des Körpers, der so in einer Totalausbeute von 90% der Theorie erhalten wurde. Aus der mit Äther erschöpften Mutterlauge krystallisierte während des Aufbewahrens ein zweiter Körper in farblosen Schuppen, der mit dem *Kehrmann-Tiesler*'schen Iso-dioxychinon-dioxim identifiziert werden konnte.

Nimmt man an, dass das Amido-oxy-chinon hier in der tautomeren Form des Dioxy-chinon-imids reagiert, so erklärt sich die Bildung des Oxims durch Ersatz der Imino- durch die Oximinogruppe.

$C_8H_5O_4N$	Ber. N 9,03%
	Gef. „ 9,40%

Mit Rücksicht auf vorstehend beschriebene Erfahrungen ist es nicht weiter auffallend, dass das Amido-oxy-chinon-imid von *Typke*¹⁾ durch Behandlung mit alkalischem Hydroxylamin ebenfalls in Dioxy-

¹⁾ l. c.

chinon-monoxim übergeht, da ja bekanntlich der erste Angriff der kalten Lauge auf dieses Imid die Verwandlung in Amido-oxy-chinon zur Folge hat.

Diacetyl-dioxychinon-monoxim.

Dieser Körper entsteht durch Behandeln des Oxims mit Essigsäureanhydrid und Zinkchlorid ohne äussere Wärmezufuhr. Nach dem Zerstören des überschüssigen Anhydrids mit Wasser fällt er aus, wird abfiltriert, mit Wasser gewaschen, getrocknet und aus niedrigsiedendem Petroläther umkrystallisiert. Gelbbraune Nadelchen vom Schmelzpunkt 121°, unlöslich in Wasser, leichtlöslich in organischen Lösungsmitteln. Nach dem Trocknen bei 80° ergab die Stickstoffbestimmung:

$C_{10}H_8O_6N$	Ber. N 5,85%
	Gef. „ 5,90%

Überführung von Dioxy-chinon-monoxim in Amido-oxy-chinon.

Erwärmt man das Oxim kurze Zeit mit der ausreichenden Menge einer ziemlich konzentrierten Lösung von Stannochlorid in konzentrierter Salzsäure, so löst es sich schnell farblos auf. Auf Zusatz von etwas höchst konzentrierter Salzsäure krystallisiert ein farbloses Zinndoppelsalz, dessen wässrige Lösung, mit Schwefelwasserstoff entzinnt, nach Verjagen des gelösten Schwefelwasserstoffs mit Ammoniak schwach alkalisch gemacht, beim Schütteln an der Luft schnell rotbraune Nadelchen ausscheidet, die sich durch direkten Vergleich mit Amido-oxy-chinon identifizieren liessen.

Amido-oxy-chinon-oxim (F. IX).

2,7 gr o-Diamino-chinon¹⁾ wurden in kalter, nicht zu verdünnter Natronlauge gelöst und mit einer vorher alkalisch gemachten wässrigen Lösung von etwas mehr als einer Molekel salzsaurem Hydroxylamin versetzt. Die anfangs rote Lösung wird ziemlich rasch orangefarbig. Sobald sich die Nuance nicht mehr ändert, was nach etwa 10 Minuten der Fall ist, wird mit Salzsäure neutralisiert, wodurch ein Teil des Oxims in ziegelroten Nadelchen ausfällt. Den Rest gewinnt man durch Ausschütteln der davon abgesaugten Mutterlauge mit Äther, welcher sich intensiv goldgelb färbt. Man schüttelt den Äther mit der gerade nötigen Menge Lauge aus und neutralisiert den Extrakt mit Salzsäure, wobei eine neue Ausscheidung erhalten wird. Die Gesamtausbeute betrug so 92% der theoretischen. Zur Analyse wurde einmal aus heissem Wasser umkrystallisierte Substanz verwendet.

$C_6H_6O_3N_2$	Ber. N 18,18%
	Gef. „ 18,50%

Orangerote bis ziegelrote Nadelchen, in kaltem Wasser wenig, ziemlich leicht in kochendem, leicht in Alkohol und Äther löslich, un-

¹⁾ l. c.

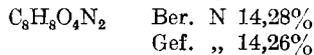
löslich dagegen in Benzol und Petroläther. Beginnt bei 195° sich dunkel zu färben und ist bei 220° vollständig zersetzt.

Die Lösungen in Alkalicarbonaten und in Natronlauge sind orange, in konzentrierter Schwefelsäure weinrot. Letztere wird auf Wasserzusatz orangegelb.

Behandelt man dieses Oxim in der vorstehend beschriebenen Art und Weise mit Stannochlorid und Salzsäure, so wird es zunächst in Diamino-brenzcatechin und dieses durch Luftoxydation in das gleiche Diamino-chinon verwandelt, welches zu seiner Darstellung gedient hatte.

Die Bildung dieses Oxims erklärt sich am einfachsten, wenn man annimmt, dass das Diamino-o-chinon hier in der tautomeren Form eines Amido-oxy-chinonimids (F. VIII) reagiert. Es wird dann die Imino-gruppe durch die Oximinogruppe verdrängt.

Ein Monacetyl-derivat bildet sich, wenn das Oxim schwach mit Essigsäure-anhydrid und Natriumacetat erwärmt wird, und krystallisiert nach dem Zersetzen des überschüssigen Anhydrids durch Wasser in roten Nadelchen, welche in Alkohol, Benzol und heißem Wasser mit orangeroter Farbe löslich sind und bei 135° unter teilweiser Zersetzung schmelzen. Sie wurden zur Analyse aus heißem Wasser umkrystallisiert und über Schwefelsäure getrocknet.



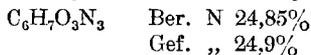
Darstellung von Triamido-resorcin-sulfat und Diamido-oxy-chinonimid.

Das aus 5 gr Styphninsäure durch Reduktion mit Zinn und Salzsäure erhaltene Zinn-doppelsalz des Triamido-resorcins wurde in 20 cm³ Wasser gelöst und unter Abkühlen mit 5 cm³ konzentrierter Schwefelsäure versetzt. Durch Zusatz von 50 cm³ Alkohol und etwas Äther wird die voluminöse weisse Fällung des Sulfats vervollständigt, welches nach dem Absaugen und Waschen mit Alkohol und Äther vollkommen zinnfrei erhalten wurde. Um daraus das Diamido-oxy-chinon-imid darzustellen, wurde durch die mit Ammoniak schwach alkalisch gemachte wässrige Lösung desselben so lange Luft hindurchgesaugt, bis die sofort entstehende Fällung der braunen Nadelchen des Imids nicht mehr zunahm. Es wurden so bis 98% der Theorie aus der angewandten Styphninsäure erhalten.

Diamido-oxy-chinon-monoxim (F. XV).

1,5 gr Imid wurden in der eben ausreichenden Menge Natronlauge gelöst und mit der deutlich alkalisch gemachten Lösung von 1,4 gr Hydroxylamin-hydrochlorid in wenig Wasser versetzt. Die anfangs blaue Farbe wird schnell violett und dann gelblichrot. Nach 5 Minuten wurde mit Salzsäure eben neutralisiert, wonach das Oxim

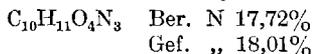
in gelbbraunen Nadelchen krystallisierte, falls die Lösungen nicht zu verdünnt waren. Man saugt ab und wäscht mit Alkohol. Umkrystallisieren gelang nicht. Zur Analyse wurden die Krystalle bei 110° getrocknet.



Der Körper löst sich leicht in Wasser mit gelber Farbe und merkwürdigerweise mit starker grüner Fluoreszenz. Durch Reduktion mit Stannochlorid und Salzsäure und Behandeln des erhaltenen farblosen Zinndoppelsalzes in der vorstehend beim Diamido-oxy-chinonimid beschriebenen Art wurde dieses leicht erhalten. Hieraus folgt, dass bei der Einwirkung von Hydroxylamin auf das Imid die Imino-Gruppe durch die Oximinogruppe verdrängt wird.

Diacetamido-oxy-chinonimid (F. XII).

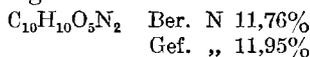
6 gr Imid wurden mit 5 gr entwässertem Natriumacetat vermischt und 15 gr Essigsäure-anhydrid hinzugefügt. Die Masse verflüssigt sich unter Selbsterwärmung und scheidet dunkelbraune Krystalle aus. Man erwärmt noch 10 Minuten auf dem Wasserbade und zerstört dann nach dem Erkalten das überschüssige Anhydrid mit Wasser. Die Ausscheidung wird abgesaugt und aus siedendem Wasser umkrystallisiert. So wurden zentimeterlange dunkelbraunrote Nadeln mit violetter Metallschimmer erhalten, die zur Analyse bei 110° getrocknet wurden.



In heissem Wasser und Alkohol mit violetter Farbe löslich, in Alkalien mit roter; kalte konzentrierte Salzsäure löst intensiv violett, konzentrierte Schwefelsäure himbeerrot. Lässt man die alkalische Lösung 12 Stunden bei Zimmertemperatur stehen, so wird unter Ersatz der Imino-Gruppe durch Sauerstoff glatt

Diacetamido-oxy-chinon (F. XIII)

gebildet. Es fällt auf Zusatz von verdünnter Salzsäure in Gestalt intensiv dunkelroter Krystalle, die, aus Alkohol umkrystallisiert, schöne braunrote Nadeln bilden. Nach dem Trocknen bei 110° ergab die Stickstoffbestimmung:

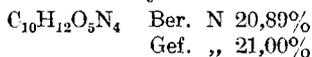


Wenig löslich in kaltem Wasser, leichter in heissem und in Alkohol, unlöslich in Benzol. Die Lösungen sind schmutzigrot gefärbt. Natronlauge löst rot, konzentrierte Schwefelsäure bräunlich-orangegelb, nach Zusatz von Wasser violettrot.

Diacetamido-oxychinon-dioxim (F. XIV?).

Versetzt man die rote alkalische Lösung des Diacetamido-oxychinons mit überschüssigem, vorher alkalisch gemachtem Hydroxylamin (3 Molekeln auf 1 Mol. Chinon), so wird die Lösung bald gelb. Säuert

man nun vorsichtig mit Essigsäure an, so krystallisiert das Oxim in gelben Nadeln. Nach dem Umkrystallisieren aus siedendem Wasser hellgelbe Nadelchen, die sich oberhalb 180° zersetzen, ohne vorher zu schmelzen. Sie wurden zur Analyse bei 110° getrocknet.



Ziemlich löslich in kaltem, sehr leicht in heissem Wasser mit hellgelber Farbe, unlöslich in Alkohol und Benzol. Die Lösung in Natronlauge ist gelb, diejenige in konzentrierter Schwefelsäure braunrot, auf Wasserzusatz violett.

Man erhält dasselbe Oxim, wenn man anstatt vom Diacetamino-oxy-chinon, von dem vorher beschriebenen Diacetamino-oxy-chinonimid ausgeht, was leicht erklärlich ist, da ja dieses Imid durch Lauge schnell in das entsprechende Chinon übergeht.

Reduziert man das Oxim vorsichtig mit Stannochlorid und Salzsäure, so erhält man ein farbloses Chlorhydrat, welches durch Ammoniak und Luft glatt in Diacetamido-oxy-chinonimid übergeht. Es wird also während dieser Operation ein Stickstoffatom abgespalten.

Lausanne, 5. August 1926.

Organisches Universitätslaboratorium.

Nouvelles synthèses de matières colorantes azoxiniques

par F. Kehrmann, Edouard Grillet et Pierre Borgeaud.

(27. VIII. 26.)

Ainsi que l'un de nous l'a constaté en collaboration avec plusieurs de ses élèves¹⁾, les ortho-amino-phénols se condensent avec les ortho-quinones d'une part, avec les oxy-para-quinones d'autre part, en formant de dérivés azoxiniques.

Nous avons entrepris de continuer ces recherches, en nous proposant d'utiliser cette nouvelle méthode synthétique pour la préparation d'un certain nombre de matières colorantes en partie déjà connues et obtenues au moyen de nitroso-bases.

M. Grillet en particulier a étudié les colorants obtenus en condensant l'o-amino-m-diméthylamino-phénol avec plusieurs quinones telles que la β -naphthoquinone, la 4-amino- β -naphthoquinone, la 4-anilino- et 4-acétamino- β -naphthoquinone, la dioxy-benzoquinone.

M. Borgeaud de son côté a tout d'abord étudié les colorants correspondants en remplaçant l'amino-diméthyl-amino-phénol par son

¹⁾ B. 26, 2375 (1893); 28, 353 (1895); 30, 2130 (1897); 33, 3067 (1900); 38, 2952 (1905); 38, 3604 (1905); 40, 613 2071 (1907).

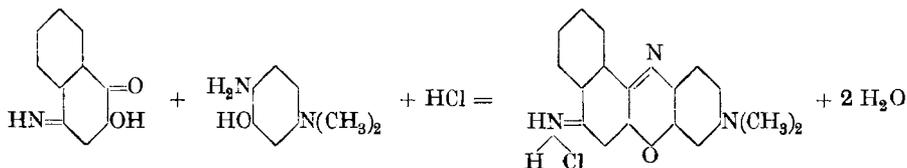
homologue diéthyli. Il a en outre soumis les substances obtenues par M. Grillet et lui à une étude spectroscopique comparative et dans ce but préparé un certain nombre de nouveaux dérivés de ces matières colorantes.

A. CONDENSATION DE L'O-AMINO-M-DIMÉTHYLAMINO-PHÉNOL AVEC QUELQUES ORTHOQUINONES.

Avec E. Grillet¹⁾

1. Synthèse du Bleu de Nil diméthylé.

Cette matière colorante s'obtient avec un très bon rendement selon l'équation suivante, lorsqu'on chauffe 0,3 gr. de dichlorhydrate d'o-



amino-m-diméthylamino-phénol avec 0,2 gr. d'oxy-naphthoquinone-imine (4-amino- β -naphthoquinone) et 10 cm³ d'alcool pendant une heure au bain-marie à l'ébullition. La solution devient rapidement bleu intense et abandonne, après refroidissement, de petits cristaux mordorés, qui après recristallisation dans l'alcool, ont pu être identifiés avec le Bleu de Nil diméthylé, préparé au moyen de la méthode de la *Badische*, en chauffant le nitroso-diméthyl-m-amino-phénol avec l' α -naphthylamine. Nous avons ainsi obtenu 0,3 gr. de chlorhydrate pur.

Les solutions alcooliques et aqueuses sont d'un *bleu intense* très pur. La base est mise en liberté par l'ammoniaque et passe dans l'éther avec une couleur *jaune-orange* et fluorescence *jaune*. La solution dans l'acide sulfurique concentré est *rouge* et passe par dilution avec de l'eau au jaune *d'or*, puis au *bleu*.

Les eaux-mères restant après cristallisation du Bleu, ont été diluées avec l'eau et extraites au benzène, qui dissout une substance ayant le caractère d'une faible base, en quantité relativement petite. Ce corps a pu être identifié par comparaison directe avec la diméthylamino-phéno-naphthoxazone, obtenue comme produit accessoire par l'un de nous et Herzbaum²⁾ en sulfonant le Bleu de Nil phénylé de Nietzki et Bossi³⁾. Les dernières eaux-mères, après extraction de cette substance, contenaient, outre un peu de Bleu de Nil, une autre matière colorante bleue en très petite quantité, probablement identique avec le produit d'oxydation du diméthylamino-o-amino-phénol⁴⁾.

¹⁾ Extrait de la thèse de M. Edouard Grillet, Lausanne, Mars 1926.

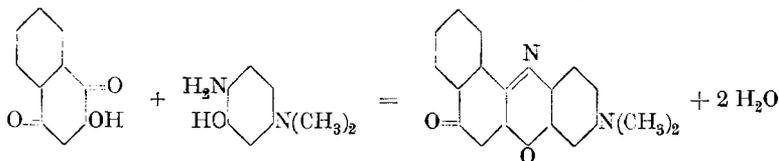
²⁾ B. 50, 881 (1917).

³⁾ B. 25, 2994 (1892).

⁴⁾ B. 42, 1275 (1909).

La formation de la diméthylamino-phéno-naphthoxazone s'explique aisément, en admettant, qu'une petite fraction de l'amino-naphthoquinone se soit transformée, sous l'influence de l'acide, en oxy-naphthoquinone. L'on obtient en effet la même matière colorante en condensant cette dernière quinone avec le diméthylamino-o-amino-phénol.

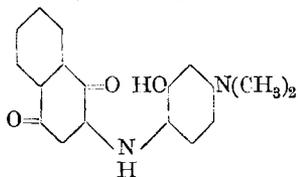
2. Synthèse de la diméthylamino-phéno-naphthoxazone.



0,8 gr. de quinone, 1 gr. chlorhydrate de l'amine et 20 à 25 cm³ d'alcool ont été chauffés à l'ébullition pendant 8 heures, puis abandonnés deux jours à la température ambiante. L'on obtient ainsi un dépôt cristallin *jaune-brun* et une solution *vert-bleuâtre*.

Le dépôt est dissous dans l'alcool dilué, puis additionné de beaucoup d'eau et de quelques gouttes d'acide sulfurique et extrait au benzène. On extrait également au benzène les eaux-mères *bleu-verdâtres*. Les extraits benzéniques contiennent la totalité de la diméthylamino-phéno-naphthoxazone, qui, après concentration convenable, cristallise. Elle a été identifiée par comparaison directe avec le corps obtenu par l'un de nous et *Herzbaum*¹⁾.

Les eaux-mères alcooliques aqueuses contiennent une seconde substance, qui, après concentration suffisante, cristallise à l'état de *sulfate*, en formant de belles aiguilles *jaune-brun*. Leur solution aqueuse est décomposée par l'acétate de soude et la base *violette* se précipite. Nous ne l'avons pas étudiée suffisamment pour affirmer *catégoriquement* qu'il s'agit ici d'une anilide de la formule suivante, mais si l'on



considère, que l'un de nous et *E. Gauhe*²⁾ ont observé dans beaucoup de cas analogues la formation de semblables anilides simultanément avec celle de dérivés oxaziniques, la nature de cette substance ne reste guère douteuse³⁾.

Les dernières eaux-mères contiennent, ici aussi, une certaine quantité du produit d'oxydation de l'amine⁴⁾.

3. Condensation de la β -naphthoquinone avec le diméthylamino-o-amino-phénol; synthèse d'un isomère du *Bleu de Meldola*.

La théorie prévoit ici deux isomères, dont l'un serait la matière colorante bien connue et préparée par *Meldola* en faisant réagir la nitroso-

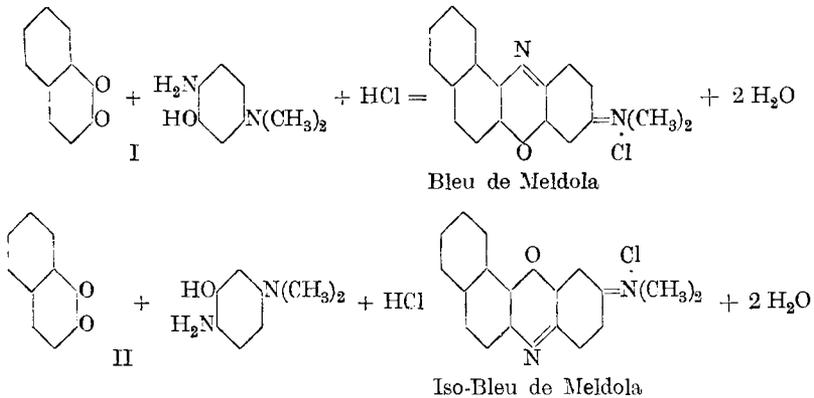
¹⁾ l. c.

²⁾ B. **30**, 2130 (1897).

³⁾ Voir du reste la communication suivante.

⁴⁾ l. c.

diméthylaniline sur le β -naphthol, l'autre un isomère de ce bleu, inconnu jusqu'ici.



Nous n'avons obtenu que le second isomère, le premier n'ayant pu être constaté, pas même en traces¹⁾.

1 gr. de β -naphthoquinone et 1,4 gr. du chlorhydrate de l'amine sont dissous dans l'alcool sans chauffer. La solution devient *violette*. Après un jour de repos on dilue avec de l'eau, filtre et laisse s'évaporer l'alcool à l'air libre dans une capsule en porcelaine. Une fois l'alcool loin, on filtre à nouveau et lave le résidu sur le filtre avec de l'eau chaude, acidulée par une goutte d'acide chlorhydrique. Le filtrat clair, d'une couleur *violet-foncée* est ensuite saturé avec du nitrate de soude solide, ce qui provoque la précipitation du *nitrate*. Celui-ci est dissous dans de l'eau à 50°, filtré et additionné de quelques gouttes d'acide nitrique concentré. Par refroidissement on obtient une belle cristallisation de longues aiguilles brillantes de couleur *presque noire* à éclat métallique de laiton facilement solubles dans l'eau et l'alcool. Ces solutions sont de couleur *noire d'encre*. Afin de comparer cette matière colorante avec le Bleu de Meldola nous en avons préparé les *perchlorates*, celui du Bleu de Meldola, en précipitant la solution aqueuse de son nitrate par l'acide perchlorique dilué, filtrant et séchant dans l'exsiccateur le précipité cristallin, celui de l'isomère en dissolvant le nitrate dans l'eau et ajoutant un léger excès de carbonate de soude, afin de mettre la base en liberté. Celle-ci est extraite à l'éther et l'extrait secoué avec quelques gouttes d'acide perchlorique. Le *perchlorate* précipite sous forme d'une poudre cristalline *violette* qui est filtrée et séchée à 100°.

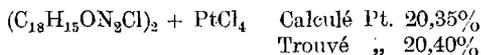
$\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{O}_3\text{N}_2\text{Cl}$ Calculé N 7,42%
 Trouvé „ 7,50%

¹⁾ Il est à remarquer que la condensation de la β -naphthoquinone avec la phényl-o-phénylène-diamine fournit elle aussi, comme produit principal, le dérivé du phényl-iso-naphtho-phénazonium.

La comparaison des réactions des deux perchlorates a donné les résultats suivants.

Solvant	Bleu de Meldola	Iso-Bleu de Meldola
Eau, alcool	violet pur en couche mince et épaisse	bleu-violacé couche mince, rouge-pourpre couche épaisse
Base dans l'éther	orange, devient vite fluorescent en se décomposant	jaune-citron avec précipité vert
H ₂ SO ₄ conc. dilué avec l'eau	vert-bleuâtre bleu puis violet	violet-rougeâtre terne bleu-verdâtre puis violet

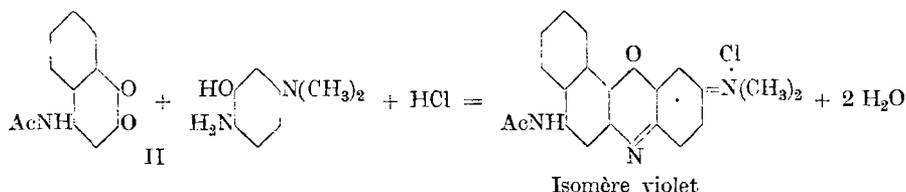
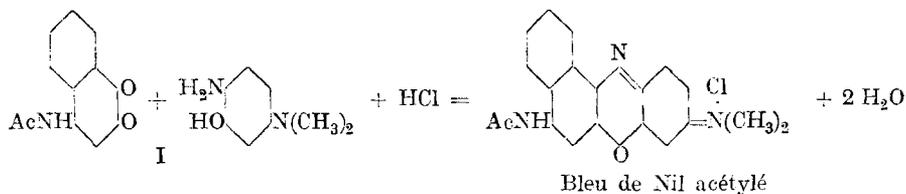
Le *chloroplatinate* a été obtenu sous forme d'une poudre violette microcristalline, en précipitant la solution étherée de la base avec l'acide chloroplatinique. Il est à peu près insoluble dans l'eau et a été séché pour l'analyse à 110°.



Tandis que le Bleu de Meldola réagit avec l'aniline d'une façon très nette en formant le *Bleu de Nil phénylé* avec un bon rendement, matière colorante *bleue très verdâtre*, l'isomère donne lieu dans ces conditions à la formation de plusieurs dérivés, *violet*s pour la plupart. L'étude de ces matières colorantes n'étant pas terminée¹⁾, nous nous proposons d'en communiquer ultérieurement les résultats.

4. Condensation du diméthylamino-o-aminophenol avec la 4-acétamino-β-naphthoquinone. Synthèse d'un isomère du Bleu de Nil méthylé.

Là aussi la théorie prévoit la formation possible de deux isomères, dont l'un serait *identique* avec le Bleu de Nil, acétylé dans le groupe amino, l'autre seulement isomère,



¹⁾ Voir à ce sujet la thèse de l'un de nous.

mais là aussi il ne nous a pas été possible de constater la formation du Bleu de Nil acétylé. L'isomère *violet* semble être l'unique produit de la réaction. Il ressemble beaucoup à l'isomère du Bleu de Meldola précédemment décrit. Ici aussi se manifeste l'analogie avec les dérivés correspondants de la série „azonium“, l'acétamino- β -naphthoquinone fournissant surtout les dérivés „iso“-naphthophénazonium, lorsqu'elle se condense avec les orthodiamines alcoylées à l'azote.

1 gr. de quinone et 1,05 gr. du chlorhydrate de l'amine ont été chauffés au bain-marie avec 20 cm³ d'alcool environ, jusqu'à ce que tout fut dissous. Le liquide se colore en *bleu-violacé* et dépose après refroidissement une quantité considérable de petits cristaux *noirs*. Afin de préparer le *perchlorate* nous avons dissous cette cristallisation dans de l'eau tiède, extrait avec de l'éther une petite quantité d'un corps à fluorescence rouge et ajouté d'abord quelques gouttes seulement d'acide perchlorique à 20%, juste assez pour provoquer un commencement de cristallisation. Un quart d'heure après nous avons filtré cette première fraction du perchlorate, qui contient des impuretés, et ajouté au filtrat de nouveau quelques gouttes d'acide perchlorique, afin de précipiter le reste.

Nous avons obtenu ainsi le perchlorate très pur, sous forme de petits cristaux *violet*s à faible éclat métallique. Après dessiccation sur de l'acide sulfurique pour l'analyse nous avons obtenu:

$C_{20}H_{18}O_6N_3Cl$	Calculé N 9,73%
	Trouvé „ 9,74%

Le *chloroplatinate*, poudre *violet-foncé*, séché à 110° a donné à l'analyse

$(C_{20}H_{18}O_2N_3Cl)_2 PtCl_4$	Calculé Pt 18,18%
	Trouvé „ 18,13%

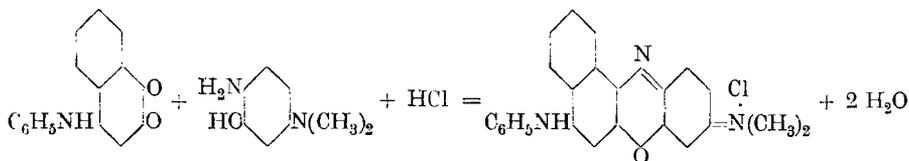
Le chlorure est très soluble dans l'eau; cette solution possède une couleur *bleu-violacé* et se décompose rapidement à l'ébullition; la solution alcoolique bleue est plus stable. L'acide sulfurique concentré dissout le perchlorate avec une couleur *verte-noirâtre*, qui par dilution progressive avec de l'eau passe d'abord au *vert plus pur* puis *bleu-foncé* et après neutralisation au *bleu-violacé*.

La *base libre* se dissout dans l'éther avec une couleur *jaune-citron* tout à fait semblable à la couleur de la base de l'isomère du Bleu de Meldola et se décompose rapidement dans cette solution avec formation d'un précipité vert insoluble.

Sels et base ne montrent aucune ressemblance avec les sels et la base du *dérivé acétylé du Bleu de Nil diméthylé*. L'on obtient facilement cette matière colorante en procédant de la même manière, que pour préparer le *dérivé acétylé du Bleu de Nil diéthylé* qui se trouve décrit dans la communication suivante. Il est par conséquent hors de doute, que le mécanisme de la formation de la nouvelle matière colorante, isomère avec le Bleu de Nil acétylé, doit être exprimée par la seconde équation ci-dessus.

5. Condensation du diméthylamino-*o*-aminophénol avec l'anilino- β -naphthoquinone. Synthèse du Bleu de Nil diméthylé phénylé.

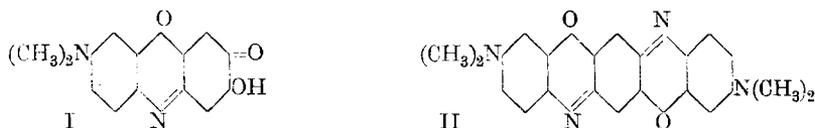
Cette réaction s'effectue avec un très bon rendement d'après l'équation suivante :



L'isomère prévu par la théorie n'a pu être décelé. 1,25 gr. de quinone et 1,1 gr. du chlorhydrate de l'amine sont chauffés avec 20 cm³ d'alcool pendant 2—3 heures. La réaction est terminée, quand la couleur *bleu-verte* de la solution ne change plus. L'on dilue avec beaucoup d'eau, ajoute un léger excès d'ammoniaque et extrait à l'éther, qui dissout la base du bleu phénylé et une petite quantité de diméthylamino-phéno-naphthazoxone. La solution étherée est maintenant extraite par l'acide chlorhydrique très dilué, qui précipite le bleu à l'état d'un précipité microcristallin. Celui-ci est recristallisé dans l'alcool. L'on obtient ainsi de belles aiguilles brillantes à éclat métallique *vert*. La substance a été identifiée par comparaison directe avec un échantillon de Bleu de Nil phénylé, obtenu selon la méthode de *Nietzki et Bossi*¹⁾, en chauffant le Bleu de Meldola avec l'aniline.

6. Condensation du diméthyl-amino-*o*-aminophénol avec la dioxyquinone symétrique.

Cette réaction donne lieu à la formation simultanée de trois substances différentes, dont deux ont pu être isolées à l'état pur. La première est une diméthylamino-oxy-phénoxazone (I), la seconde une tétraméthyl-diamino-triphène-dioxazine (II). La nature de la troisième reste encore à déterminer.



La première est le résultat de la condensation d'une molécule de la quinone avec *une* molécule de l'amine, la seconde se forme avec une molécule de quinone et *deux* molécules d'amine.

Ces trois substances se distinguent par leur belle couleur et par la superbe fluorescence de leurs solutions.

1,2 gr. de quinone sont dissous dans la quantité de soude caustique très diluée exactement nécessaire, puis acidifiés légèrement par l'acide chlorhydrique. La dilution doit être telle, que la quinone reste en solution à une température de 30 à 40°. L'on dissout d'autre part 2 gr.

¹⁾ B. 25, 2998 (1892).

de dichlorhydrate d'amine dans peu d'eau et réunit les deux solutions. En chauffant maintenant au bain-marie, le mélange devient rapidement bleu et le produit de condensation précipite. On laisse ensuite se terminer la réaction pendant 12 heures à la température ordinaire, filtre le précipité cristallin et lave à l'eau (fraction A). Les eaux-mères (fraction B) seront examinées plus loin.

Le précipité, entièrement soluble en *rouge-violet* dans la soude, apparaît après recristallisation dans un mélange d'alcool et de benzène, sous forme d'aiguilles très fines, brillantes, de couleur *brun-foncé* et à éclat métallique *violet et vert* qui sont très stables et ne se décomposent qu'au-dessus de 300° sans fondre. Séchées à 110° elles ont donné à l'analyse

$C_{14}H_{12}O_3N_2$ Calculé N 10,93%
 Trouvé „ 10,90%

Insolubles dans l'eau, difficilement solubles dans l'alcool, benzène et éther. La solution alcoolique est *violette* et peu fluorescente en *rouge*, tandis que les solutions dans l'éther et le benzène sont *rouges* avec fluorescence *jaune*.

L'acide sulfurique dissout en *vert-olive*, nuance qui par adjonction graduelle d'eau passe au *bleu* en couche mince, *pourpre* en couche épaisse. Les eaux-mères (fraction B) sont alcalinisées et extraites au benzène. La diméthylamino-oxy-phénazoxone reste dans la soude, tandis qu'un corps *rouge* à forte fluorescence *rouge-feu* passe dans le benzène. La solution benzénique est lavée d'abord à la soude diluée, puis à l'eau, et concentrée. Par refroidissement il cristallise des aiguilles brillantes *noires, à éclat métallique*. Leur examen a prouvé, qu'il s'agit là d'un mélange de deux substances. En les recristallisant nous avons observé que les premiers extraits benzéniques sont *rouges* avec fluorescence également *rouge*. La partie non encore dissoute, devient de moins en moins soluble et les dernières extractions, bien que *rouges* en couche épaisse, sont *violettes-bleuâtres* en couche mince. Nous avons, en conséquence, arrêté l'extraction au benzène, quand la couleur en couche mince a commencé à devenir *violette*. Les cristaux non dissous, noirs, brillants eux aussi, ont été obtenus en trop petite quantité pour être analysés; l'extrait benzénique, contenant le corps rouge, a laissé déposer après concentration convenable de longues aiguilles *noires brillantes*, fondant entre 248° et 250°. Elles sont insolubles dans l'eau et la soude caustique, solubles dans l'éther, et le benzène en *rouge-ponceau* et belle fluorescence *rouge*, dans l'alcool en *rouge-fuchsine*.

Pour l'analyse elles ont été séchées à 110°.

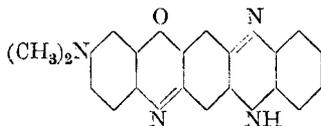
$C_{22}H_{20}O_2N_4$ Calculé N 15,05%
 Trouvé „ 15,15%

La solution dans l'acide sulfurique concentré est d'un *beau violet*, qui par dilution graduelle avec l'eau passe au *rouge-brun*, puis au *rouge-bordeaux*.

Le troisième corps, aiguilles noires brillantes, très difficilement solubles dans le benzène avec une couleur *violette*, montre dans ce solvant une magnifique fluorescence *rouge-feu*. Il est insoluble dans la soude. Sa solution dans l'acide sulfurique concentré est *bleue* et devient *verte* par dilution avec de l'eau.

7. *Condensation de la diméthylamino-oxy-phénazoxone avec l'o-phénylènediamine. Synthèse d'une diméthylamine-triphène-oxazine-azine.*

(Formule ci-dessous.)



0,3 gr. d'oxone et 1 gr. de chlorhydrate d'o-phénylènediamine sont intimement mélangés avec 12 gr. d'acide benzoïque; le mélange est fondu dans une éprouvette et finalement chauffé à l'ébullition pendant une minute. La solution d'abord *rouge* devient rapidement *bleue*; la réaction est terminée, quand la nuance ne se modifie plus.

On dissout la masse dans l'alcool bouillant, ajoute dix gouttes d'acide chlorhydrique concentré et filtre le dépôt cristallin, qui s'est formé après refroidissement. Ce sont des cristaux brillants *noirâtres* à éclat métallique *vert-foncé*. L'on dissout ce chlorhydrate dans l'alcool bouillant et précipite la base rouge-brique par adjonction d'acétate de soude. Celle-ci est filtrée, lavée à l'alcool et l'eau, séchée à 110° et analysée

$C_{20}H_{15}ON_4$	Calculé N 17,12%
	Trouvé „ 17,46%

Insoluble dans l'eau et les alcalis, soluble dans les solvants organiques en *rouge-violacé*. Ces solutions sont fortement fluorescentes. L'acide sulfurique dissout avec une couleur *bleue très pure* et très forte fluorescence *rouge-foncé* qui ne se modifie pas par dilution avec de l'eau.

B. CONDENSATION DU DIÉTHYLAMINO-O-AMINOPHÉNOL AVEC QUELQUES ORTHOQUINONES.

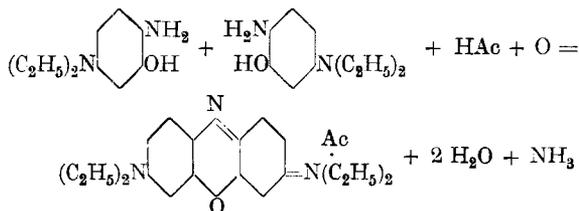
Avec Pierre Borgeaud¹⁾

1. *Produit d'oxydation du diéthylamino-o-aminophénol.*

L'un de nous et Poplawsky²⁾ ont trouvé, il y a plusieurs années déjà que, lorsqu'on fait passer à travers une solution acétique de cette base un courant d'air, elle s'oxyde selon le schéma :

¹⁾ Extrait partiel de la thèse de M. Pierre Borgeaud. Lausanne Juillet 1926.

²⁾ B. 42, 1275 (1909).



On obtient ainsi avec un rendement qui dépasse facilement 50% de la théorie une belle matière colorante oxazinique bleue, qui au point de vue de sa constitution et de ses propriétés est l'image parfaite du bleu de méthylène.

L'homologue supérieur tétraéthylé se forme dans les mêmes conditions avec un rendement de beaucoup inférieur; il est accompagné de quelques produits accessoires, que nous n'avons pas étudiés de plus près.

1 gr. du dichlorhydrate de l'amine est dissous dans 100 cm³ d'eau, additionné de la quantité nécessaire (léger excès) d'acétate de soude pour déplacer l'acide chlorhydrique, chauffé au bain-marie et oxydé par un courant d'air, jusqu'à ce que la teinte bleue qui apparaît n'augmente plus d'intensité, ce qui dure à peu près deux heures.

La solution refroidie est filtrée; le précipité est extrait à l'alcool, et les deux solutions sont réunies. En les secouant avec de l'éther on élimine un corps rouge, à fluorescence rouge, qui est peut-être un des corps obtenus par *Möhlau* en oxydant la diamine en solution alcaline¹⁾.

La solution aqueuse, d'un bleu intense, est additionnée de nitrate de soude solide; le *nitrate* de la matière colorante précipite en petites aiguilles à éclat métalliques vert. Il est filtré, lavé avec une solution aqueuse de nitrate de soude et recristallisé dans l'eau chaude, après adjonction d'un peu d'acide nitrique dilué.

Le *chloroplatinate*, poudre verte cristalline, préparé de la façon habituelle, a été séché pour l'analyse à 110°.

(C ₂₀ H ₂₆ ON ₃ Cl) ₂ + PtCl ₄	Calculé Pt 18,47%
	Trouvé „ 18,60%

Le *nitrate* est soluble dans l'eau avec une couleur *bleue intense* tirant sur le *vert* surtout en couche mince. La solution n'est pas fluorescente et présente une forte saveur amère. Les alcalis, même forts, ne modifient pas la nuance à la température ordinaire et la base ne précipite pas.

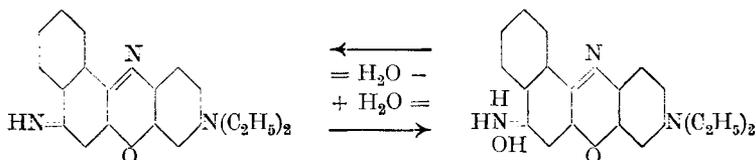
Le *perchlorate*, poudre cristalline verte, peu soluble dans l'eau, se dissout dans l'acide sulfurique concentré avec une couleur rouge en couche épaisse, vert terne en couche mince.

2. Condensation avec la 4-amino-1,2-naphthoquinone. Synthèse du Bleu de Nil commercial.

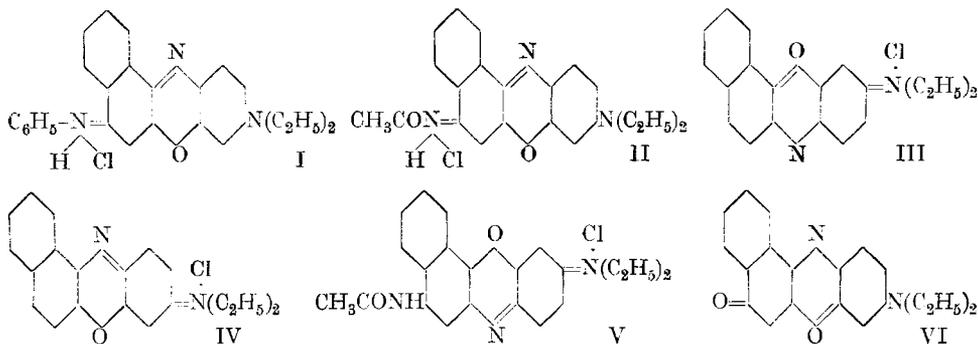
On met en suspension dans l'alcool un mélange équimoléculaire de quinone et de diamine, p. ex. 0,865 gr. de quinone et 1,265 gr. de

¹⁾ B. 25, 1061 (1892).

chlorhydrate de la diamine et chauffe à l'ébullition jusqu'à ce que l'on obtienne une teinte *vert-bleuâtre*, ne variant plus, ce qui dure environ une heure. On abandonne ensuite quelques jours la solution à la cristallisation, puis on filtre les cristaux, qui se sont déposés et lave avec un mélange d'alcool et d'éther, légèrement acidulé à l'acide chlorhydrique. Afin de purifier ce *chlorhydrate* on le redissout dans l'eau, acidifie très légèrement, extrait un peu de diéthylamino-naphtho-phénoxazone par l'éther et finalement l'on précipite le chlorhydrate pur de sa solution aqueuse par quelques gouttes d'acide chlorhydrique concentré. On l'obtient ainsi sous forme de jolis cristaux *verts à éclat métallique*, en tous points identiques à un échantillon de Bleu de Nil commercial récrystallisé. Les solutions aqueuse et alcoolique sont d'un *bleu très pur*. L'acide sulfurique conc. dissout avec une teinte *rouge-pourpre* qui, par dilution, passe d'abord au *jaune d'or* et puis au *bleu*. Les solutions des bases dans l'éther sont *jaune-orangé* avec fluorescence *jaune-verdâtre*, tandis que le dérivé diméthylé, décrit dans le chapitre précédent, est *jaune-or* dans l'éther. La base est soluble dans l'alcool absolu en *orange* avec fluorescence *rouge-brique*; dans l'alcool ordinaire, contenant de l'eau, il y a équilibre évident entre cette forme *iminique* et la forme „immonium“ *bleue*, la teinte est *violette* et la fluorescence subsiste. En diluant la solution avec beaucoup d'eau, on voit la fluorescence disparaître et la teinte passe au *bleu pur*. Pour revenir à l'imine, il faut ajouter quelques gouttes de soude caustique; l'ammoniaque, même concentré, ne suffit pas. L'équilibre, dont il s'agit, est évidemment le suivant:



3. Condensation avec la 4-anilino- β -naphthoquinone.
 Synthèse du Bleu de Nil diéthyl- β -phénylé (I).



2,5 gr. de quinone, 2,34 gr. de dichlorhydrate de diamine et 150 cm³ l'alcool ont été chauffés à l'ébullition pendant environ trois heures. La solution devient bientôt *verte* et finalement *bleu-verdâtre*. Elle est diluée d'environ quatre fois son volume d'eau, acidifiée par de l'acide chlorhydrique, puis extraite à l'éther; la concentration en acide doit être telle, que seule la diéthylamino-phéno-naphthoxazone¹⁾, qui s'est formée en petite quantité comme produit accessoire, et éventuellement la quinone non utilisée, passent en solution étherée, et que le Bleu de Nil phénylé, plus basique, reste dans la solution aqueuse.

La solution aqueuse, qui au fur et à mesure de l'extraction de ces produits accessoires, abandonne déjà des cristaux de Bleu de Nil phénylé comme *chlorhydrate*, est filtré au bout de quelque temps à la trompe, lavé à l'alcool très dilué, acidifié par une trace d'acide chlorhydrique et recristallisé dans l'alcool.

Les dernières eaux-mères aqueuses contiennent, outre un peu de Bleu de Nil phénylé, de l'oxazone, une substance *violette* et le produit d'oxydation de la base.

La détermination du rapport base: chlore dans le chlorhydrate a donné $\frac{\text{Cl}}{\text{base}} = 8,85$ (théorie 9,00); l'analyse de la base, séchée à 110° a donné

$\text{C}_{26}\text{H}_{23}\text{ON}_3$	Calculé N 10,68%
	Trouvé „ 10,75%

Belles aiguilles *vertes* à éclat cuivré, peu solubles dans l'eau avec hydrolyse partielle, assez solubles dans l'alcool. Ces solutions sont *bleu-verdâtre* dans l'eau, *vert-bleuâtre* dans l'alcool.

La base précipitée de la solution aqueuse par un alcali, puis recristallisée dans le benzène, forme une poudre cristalline *orange-brunâtre* à éclat métallique doré. Elle fond à 176°.

Insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool en *rouge fuchsine*, dans l'éther en ponceau, dans le benzène en *rouge* tirant sur l'*orange*. Aucune de ces solutions n'est fluorescente à la lumière ordinaire. La solution dans l'acide sulfurique concentré *rouge-pourpre* terne (trisel), passe par dilution graduelle avec l'eau d'abord au *jaune bichromate* (disel) et enfin au *vert-bleuâtre* avec précipitation du sulfate.

4. Dérivé acétylé du Bleu de Nil éthylé (commercial) (II).

On chauffe le chlorhydrate du Bleu de Nil ordinaire avec son poids d'acétate de soude anhydre et 5 fois son poids d'anhydride acétique presque jusqu'à l'ébullition. La couleur de la solution passe au *violet*. On laisse refroidir, décompose l'excès d'anhydride en y ajoutant de l'eau, filtre et ajoute de l'acide nitrique dilué qui précipite le *nitrate*. Celui-ci est redissous dans l'eau et la solution extraite à l'éther, qui élimine un peu d'oxazone. En ajoutant ensuite un peu d'acétate de

¹⁾ Voir plus loin.

soude à la solution aqueuse la *base acétylée* est mise en liberté et passe dans l'éther avec une couleur *rouge*. L'extrait étheré est lavé à l'eau, séché au sulfate de soude anhydre et distillé. La base cristallise et est obtenue tout à fait pur par recristallisation dans le benzène. L'on obtient ainsi des tablettes à éclat métallique d'or qui fondent à 163°, sont insolubles dans l'eau, solubles en *rouge-fuchsine* dans le benzène et l'éther, en *violet-rougeâtre*, dans l'alcool. Aucune de ces solutions n'est fluorescente à la lumière ordinaire. Pour l'analyse le corps a été séché à 110°.

$C_{22}H_{21}O_2N_3$	Calculé	C 73,54	H 5,85%
	Trouvé	„ 73,20	„ 5,85%

L'acide sulfurique dissout avec une couleur *bleu-verdâtre*, qui par dilution passe au *bleu-violacé*.

Le *chlorhydrate* et le *nitrate* se dissolvent dans l'eau en *bleu-violacé*, dans l'alcool en *bleu pur*.

5. Condensation avec la β -naphthoquinone. Synthèse d'un isomère du Bleu de Meldola diéthylé (III).

0,635 gr. de quinone et 1,12 gr de chlorhydrate de l'amine sont mis en suspension dans l'alcool. La réaction a lieu à froid. Au bout de 3 jours, on dilue avec de l'eau, environ deux volumes pour un volume de la solution alcoolique, filtre et évapore l'alcool à la température ordinaire par un courant d'air. L'on filtre à nouveau, extrait le résidu solide par un peu d'eau tiède, réunit les filtrats et précipite le *perchlorate* avec de l'acide perchlorique à 20%. Ce sel est recristallisé dans l'alcool et obtenu ainsi sous forme de petites aiguilles *violet-noirâtre* à faible éclat métallique doré.

Le *bichromate*, poudre microcristalline *violet foncé* précipite par addition d'une solution aqueuse de bichromate alcalin à la solution du perchlorate dans l'eau chaude. Il a été séché sur de l'anhydride phosphorique.

$(C_{20}H_{19}ON_2)_2Cr_2O_7$	Calculé	Cr_2O_3 18,49%
	Trouvé	„ 18,85%

6. Bleu de Meldola diéthylé (IV).

3 gr. de β -naphthol sont dissous dans 10 gr. d'alcool bouillant; on ajoute une solution de 3,5 gr. de chlorhydrate de nitrosodiéthylaniline dans 20 gr. d'alcool à 50%, chauffe au bain-marie une demi-heure environ jusqu'à teinte violette nette et abandonne la solution pendant 24 heures; on dilue alors avec de l'eau, filtre, chasse l'alcool au moyen d'un courant d'air, filtre à nouveau, lave le résidu à l'eau froide acidulée et précipite le colorant comme *perchlorate* par quelques gouttes d'acides perchlorique. Après recristallisation dans l'alcool, ce perchlorate se présente sous forme de petites aiguilles à éclat *métallique vert*. Séché à 100°, le sel a donné le résultat suivant:

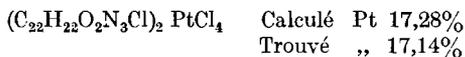
$C_{20}H_{19}O_5N_2Cl$	Calculé	N 6,95%
	Trouvé	„ 7,00%

La petite tablelle ci-dessous montre les propriétés très différentes des deux perchlorates isomères.

Solvant	Bleu de Meldola diéthylé	Iso-bleu de Meldola diéthylé
eau	très difficilem. soluble <i>violet</i>	facil. soluble, <i>bleu couche mince, rouge pourpre couche épaisse</i>
H ₂ SO ₄ conc. dilué avec peu d'eau base dans l'éther	bleu verdâtre violet pur orangé, se décompose vite	violet rougeâtre très terne bleu foncé jaune, précipité vert

7. *Condensation de diéthyl-amino-o-aminophénol avec la 4-acétamino-β-naphthoquinone. Synthèse d'un isomère du Bleu de Nil commercial acétylé (V).*

Des quantités équimoléculaires de diamine (0,7 gr.) et de quinone (0,6 gr.) bien pulvérisées seront mises en suspension dans 70 cm³ d'alcool. Le mélange est chauffé jusqu'à 30° en remuant fréquemment; les deux constituants se dissolvent et le chlorure de la matière colorante, qui se forme rapidement, se dépose en petits cristaux foncés à éclat cuivré. Après 24 heures de repos on filtre. Pour l'analyse nous avons préparé le *chloroplatinate* de la façon habituelle. Il se précipite sous forme de poudre cristalline *violette* et a donné à l'analyse le résultat suivant (séché à 110°).



Le *perchlorate* est peu soluble dans l'eau et forme une poudre cristalline *vert très foncé*, assez soluble dans l'alcool chaud avec une couleur *bleue*, tirant sur le *vert*. Lorsqu'on ajoute un alcali à la solution aqueuse, elle devient *verte* et cède la base à l'éther, qui se colore en *jaune-citron*; cette couleur ne tarde pas à passer au *vert* avec formation d'un précipité de la même couleur, à la suite d'une décomposition. La solution du perchlorate dans l'acide sulfurique conc. est *vert sale*, et devient *vert franc* par dilution avec très peu d'eau, *bleu-violacé* avec beaucoup d'eau. Il semble que le Bleu de Nil acétylé, que nous avons précédemment décrit, ne se forme pas ici même en traces; nous n'avons pas pu découvrir dans les eaux-mères la base caractéristique de cette matière colorante.

Voici la comparaison des propriétés des deux isomères:

Solvant	Bleu de Nil acétylé	Iso-Bleu de Nil acétylé
eau	bleu tirant sur le violet	bleu un peu terne (couleur d'encre)
H ₂ SO ₄ conc. dilué avec peu d'eau beaucoup d'eau	bleu-verdâtre bleu-violacé	vert très terne vert plus franc bleu-violacé
Base dans l'éther	rouge-fuchsine	jaune avec précipité vert

8. *Condensation avec l'oxy-naphthoquinone. Synthèse de la diéthylamino-phéno-naphthoxazone¹⁾ (VI).*

3,5 gr. de quinone, 5,1 gr. de chlorhydrate de diamine et 100 cm³ d'alcool sont chauffés à l'ébullition pendant deux heures à peu près jusqu'à ce que la nuance *bleue verdâtre*, qui apparaît peu à peu, ne varie plus.

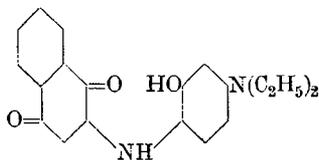
On dilue avec beaucoup d'eau, chauffe éventuellement pour tout dissoudre, acidifie avec suffisamment d'acide chlorhydrique pour que seule l'oxazone passe dans l'éther. L'extrait étheré est d'abord lavé à l'acide chlorhydrique dilué, ensuite au carbonate de soude et enfin séché au sulfate de soude anhydre. En éliminant l'éther par distillation, la substance cristallise et peut être obtenue complètement pure par recristallisation dans le benzène. Elle est absolument *identique* avec le produit de condensation du nitrosodiéthyl-m-amidophénol avec l' α -naphthol. P. f. 205^o.

La solution aqueuse, qui reste après l'extraction à l'éther, contient une seconde substance en quantité assez considérable qui cristallise à l'état de chlorhydrate en paillettes *brun-foncé*, solubles dans l'eau avec hydrolyse partielle. La base correspondante, cristaux *bleu-foncé*, insoluble dans l'eau, se dissout dans la soude caustique en *vert*; dans les solvants organiques en *bleu-violet*.

Le *chloroplatinate*, poudre cristalline *rouge-foncé*, insoluble dans l'eau, a été analysé.

$(C_{20}H_{21}O_3N_2Cl)_2 PtCl_4$	Calculé Pt 18,02%
	Trouvé „ 18,06 et 18,00%

Ce résultat analytique et la solubilité de la base dans les alcalis confirme l'hypothèse qu'il s'agit ici d'une *anilide*²⁾ de la formule



Lausanne, Laboratoire organique de l'Université.

26 août 1926.

¹⁾ *Möhlau*, A. **289**, 126 (1896).

²⁾ A comparer B. **30**, 2130 (1897).

Spectres d'absorption dans le visible de quelques matières colorantes oxaziniques

par F. Kehrmann et Pierre Borgeaud ¹⁾.

(27. VIII. 26.)

Les courbes d'absorption des formules I et II (planche I) prises en solution alcoolique appartiennent aux *monosels* des deux Bleu de Meldola diméthylé et diéthylé. Le maximum principal du dérivé diéthylé est, comme c'est normal, un peu plus à gauche que celui de l'homologue inférieur.

Les courbes des formules III et IV appartiennent, mutatis mutandis, aux deux *isomères* dérivés de la β , α -naphtho-phénazoxine. Elles sont nettement différentes, mais entre elles en rapport normal.

Les courbes des formules V et VI sont celles des *monosels* des deux *Iso-bleus* de Nil, acétylés au groupe amino; elles ressemblent beaucoup aux courbes III et IV. L'effet du groupe acétamino dans le noyau naphthalénique est très petit.

La courbe correspondant à la formule VII est celle du *monosel* du Bleu de Nil diéthylé, acétylé dans le groupe amino; elle est notablement différente de la courbe VI de son isomère.

Les courbes VIII, IX, X et XI correspondent respectivement aux *monosels* du bleu de Nil diméthylé (IX), diéthylé (VIII), diméthylé phénylé (XI) et diéthylé phénylé (X). Déplacements normaux sous l'influence des groupes éthyle et phényle. Les courbes XII, XIII et XIV appartiennent aux *bases* du Bleu de Nil diéthylé, son dérivé phénylé et son dérivé acétylé. L'on constate le déplacement normal à gauche par le phényle, *mais ce qui est plus intéressant*, un déplacement plus accentué à gauche par l'acétyle, lorsqu'il entre dans un groupe „imino“.

La formule XV est celle d'un *monosel*, les formules XVI et XVII correspondent à des *disels*. L'introduction du groupe diéthylamino *salifié*, par conséquent *neutralisé*, dans le monosel de la substance mère (XV) ne modifie que très peu sa nuance jaune, tandis que le groupe phénylamino salifié déplace visiblement à gauche.

La formule XVIII est celle du *disel* de la formule XV. Les formules XIX et XX sont celles des *trisels* des colorants des formules XVI et XVII. Ces sels se ressemblent beaucoup entre eux, mais en comparaison avec les sels, contenant un équivalent d'acide en moins, ils sont passablement plus profonds, du rouge sang au rouge violacé, ce qui est tout à fait normal.

Lausanne, Laboratoire organique de l'Université.

¹⁾ Extrait partiel de la thèse de M. P. Borgeaud, Lausanne 1926.

Planche I

Formules	Courbes d'absorption		Remarques
	Spectre visible	Maxima	
<p align="center">I</p>		<p align="center">539 585 629</p>	<p>Solution alcoolique avec trace de HCl dilué violet</p>
<p align="center">II</p>		<p align="center">538 580 629</p>	<p>Solution alcoolique avec trace de HCl dilué violet moins bleuâtre</p>
<p align="center">III</p>		<p align="center">580 625</p>	<p>Solution alcoolique avec trace de HCl dilué couleur d'encre bleue</p>
<p align="center">IV</p>		<p align="center">582 620</p>	<p>Solution alcoolique avec trace de HCl dilué couleur d'encre bleue</p>
<p align="center">V</p>		<p align="center">590</p>	<p>Solution alcoolique avec trace de HCl dilué couleur d'encre bleue</p>

Planche II

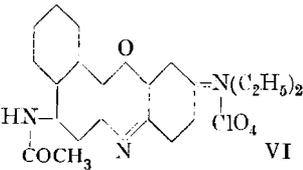
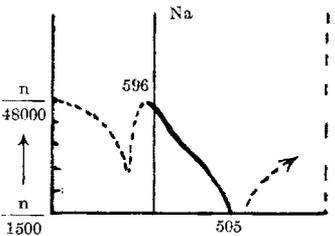
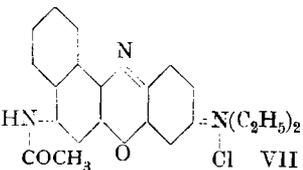
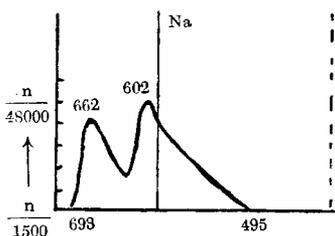
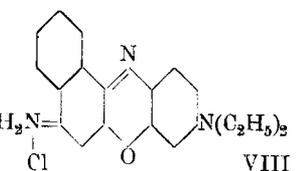
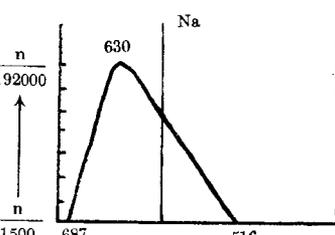
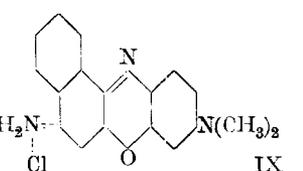
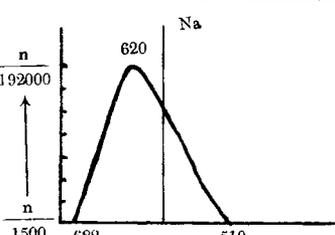
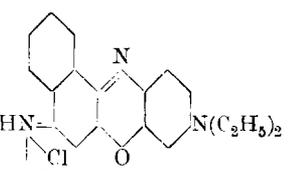
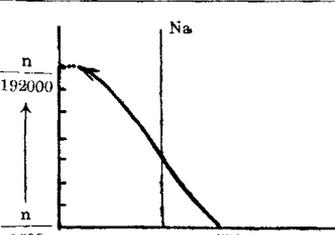
Formules	Courbes d'absorption		Remarques
	Spectre visible	Maxima	
 <p>VI</p>		596	Solution alcoolique avec trace de HCl dilué violet plus bleu
 <p>VII</p>		602 662	Solution alcoolique avec trace de HCl dilué bleu violacé
 <p>VIII</p>		630	Solution alcoolique avec trace de HCl dilué bleu très verdâtre
 <p>IX</p>		620	Solution alcoolique avec trace de HCl dilué bleu verdâtre
 <p>X</p>			Solution alcoolique avec trace de HCl dilué vert bleuâtre

Planche III

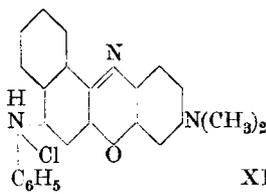
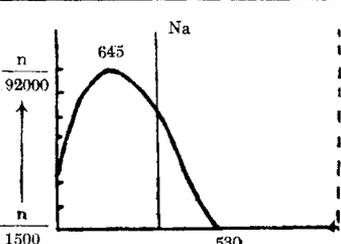
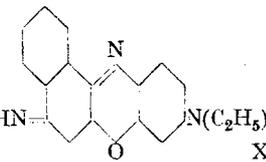
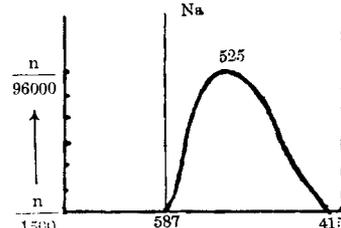
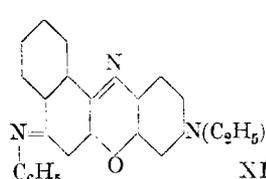
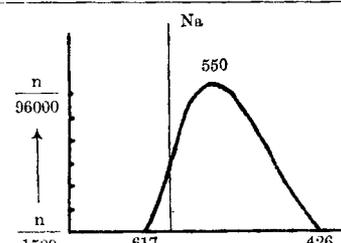
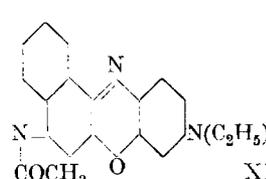
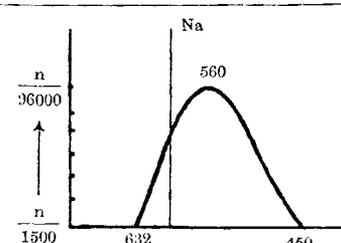
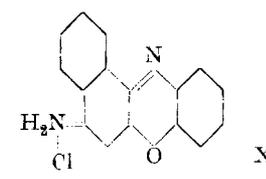
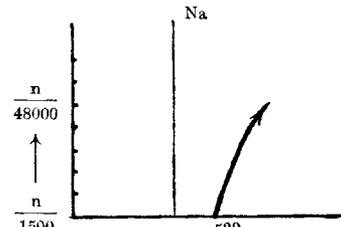
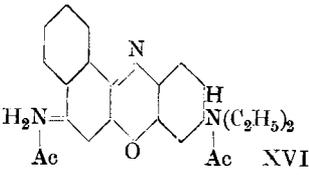
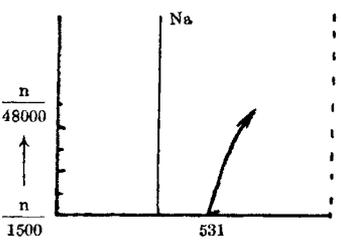
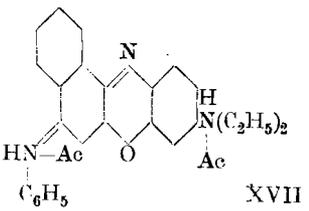
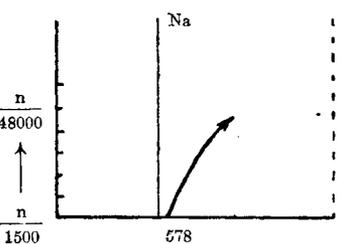
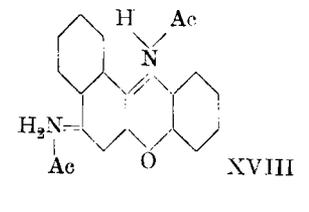
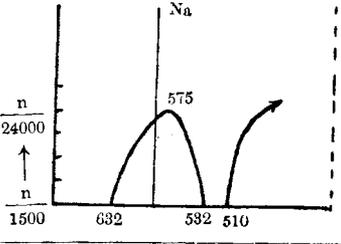
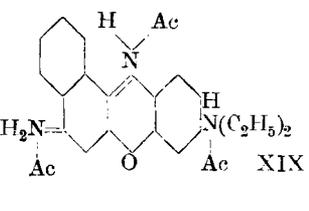
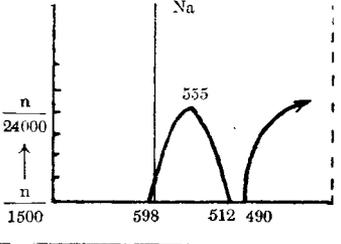
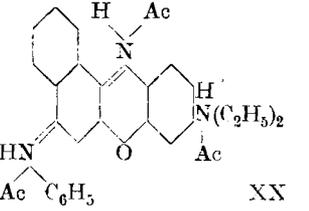
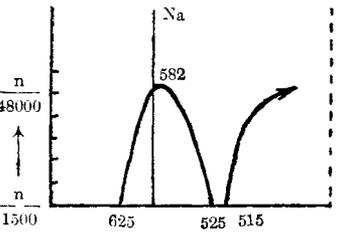
Formules	Courbes d'absorption		Remarques
	Spectre visible	Maxima	
 <p align="center">XI</p>		645	Solution alcoolique + trace HCl dilué bleu très verdâtre
 <p align="center">XII</p>		525	Solutions dans l'alcool absolu jaune-orange
 <p align="center">XIII</p>		550	Solution dans l'alcool absolu rouge-orange
 <p align="center">XIV</p>		560	Solution dans l'alcool absolu rouge
 <p align="center">XV</p>			Solution aqueuse + qqes gttes HCl dilué jaune

Planche IV

Formules	Courbes d'absorption		Remarques
	Spectre visible	Maxima	
 <p align="center">XVI</p>			Perchlorate dans H_2SO_4 50 % orange
 <p align="center">XVII</p>			Perchlorate dans H_2SO_4 50 % rouge orangé
 <p align="center">XVIII</p>		575	Perchlorate dans H_2SO_4 conc. rouge-sang
 <p align="center">XIX</p>		555	Perchlorate dans H_2SO_4 conc. rouge-sang
 <p align="center">XX</p>		582	Perchlorate dans H_2SO_4 conc. rouge sang bleuâtre

Über erschöpfende Chromsäure-Oxydation hydrierter, cyclischer Basen

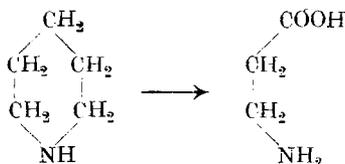
von P. Karrer und Angela Widmer.

(27. VIII. 26)

Die hydrierten cyclischen Basen sind im allgemeinen gegen Chromsäure recht widerstandsfähig. Bei manchen Alkaloiden wurde die Chromsäure-oxydation dazu benutzt, am hydrierten, cyclischen Kern angeschlossene Seitenketten unter Erhaltung des Ringes abzubauen. Indessen ist diese Widerstandsfähigkeit cyclischer Basen gegen das Oxydationsmittel doch nur eine relative. Bei der direkten Oxydation des Nicotins mit Chromsäure wird, wie man schon lange weiss, die Pyrrolidinhälfte der Molekel verbrannt¹⁾, und es bedarf des Umwegs über N-Methyl-nicotin²⁾, um sie beim Chromsäure-abbau als optisch aktive Hygrinsäure zu fassen. — Für das Piperidin gab im Jahre 1879 W. Koenigs an³⁾, dass „eine Lösung von Chromsäure und Schwefelsäure auf Piperidin erst in sehr starker Konzentration einwirkt“.

Einerseits mit Rücksicht auf jene zitierten Arbeiten über den Chromsäure-abbau des Nicotins und seiner Derivate, andererseits im Hinblick auf andere, z. Z. im hiesigen Institut im Gange befindliche Untersuchungen schien es uns wünschenswert, in den Verlauf und die Reaktionsprodukte des Chromsäure-abbaues cyclischer hydrierter Basen Einblick zu gewinnen. Wir haben daher mehrere einfache derartige Basen mit überschüssiger Chromsäure in schwefelsaurer Lösung längere Zeit (48—72 Stunden) gekocht und dabei feststellen können, dass viele von ihnen zu einfachen, aliphatischen Aminosäuren abgebaut werden.

Piperidin lieferte bei 46-stündiger Chromsäure-oxydation β -Aminopropionsäure:



Da bekanntlich Salpetersäure die Piperidinmolekel zu γ -Aminobuttersäure abbaut⁴⁾, Kaliumpermanganat aber benzoiliertes Piperidin in (benzoilierte) δ -Amino-valeriansäure überführt⁵⁾, sind jetzt drei

¹⁾ Huber, A. **141**, 271 (1867); B. **3**, 849 (1870); Weidel, A. **165**, 330 (1873).

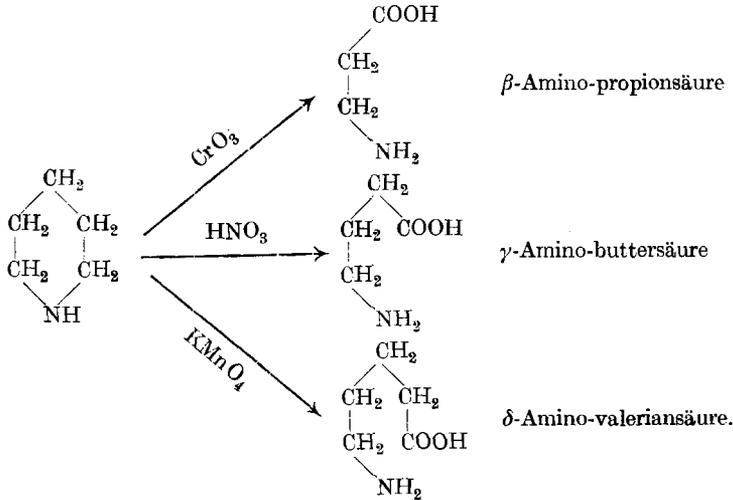
²⁾ P. Karrer u. Rose Widmer, Helv. **8**, 364 (1925).

³⁾ B. **12**, 2341 (1879).

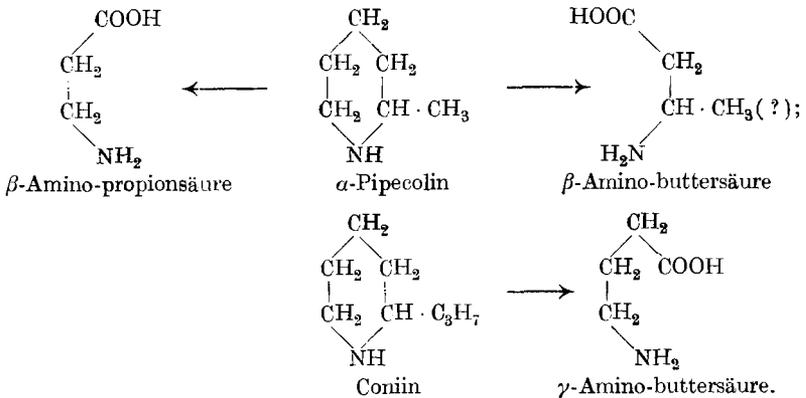
⁴⁾ Schotten, B. **16**, 644 (1883).

⁵⁾ Schotten, B. **17**, 2546 (1884); **21**, 2240 (1888). Auch Wasserstoffperoxyd spaltet Piperidin in α -Stellung auf und führt die Base in δ -Amino-valeraldehyd über (R. Wolfenstein, B. **26**, 2991 (1893).

verschiedenartige Aminosäuren durch Oxydationsmittel aus dieser Base erhalten worden¹⁾.



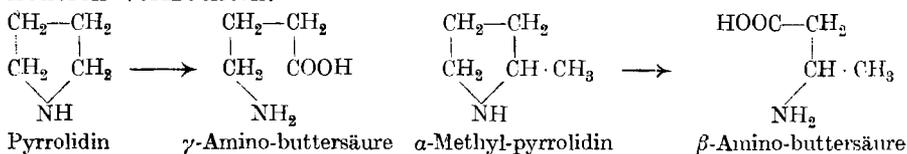
Die Substitution des Piperidinringes ist für den Verlauf der Chromsäure-Oxydation nicht ohne Einfluss. *α*-Pipicolin liefert zwar ebenfalls *β*-Amino-propionsäure, daneben eine zweite Aminosäure, die ein blaues Kupfersalz gibt, und wahrscheinlich *β*-Amino-buttersäure ist; sie ist noch nicht ganz rein gefasst worden (Kohlenstoff- und Stickstoffwerte differierten ca. 0,5% von der Theorie). Aus Coniin entsteht dagegen unter analogen Oxydationsbedingungen *γ*-Amino-buttersäure, sodass also der Piperidinring dieses Alkaloids an anderer Stelle als derjenige des Piperidins und *α*-Pipicolins gesprengt wird:



¹⁾ Unter Eliminierung des Stickstoffs baut überschüssiges Wasserstoffperoxyd Piperidin zu Glutarsäure, Essigsäure, Buttersäure ab (*R. Wolfenstein*, B. 25, 2777 (1892); 26, 2991 (1893)).

Aus der Reihe des Pyrrolidins unterwarfen wir zunächst den Grundkörper selbst dem Chromsäure-abbau und gewannen dabei γ -Aminobuttersäure.

Mit *Takahashi* hat der eine von uns (vergl. folgende Abhandlg.) die erschöpfende Chromsäure-oxydation auch auf α -Methyl-pyrrolidin angewandt. Dabei bildete sich β -Amino-buttersäure, daneben anscheinend noch eine zweite aliphatische Aminosäure (β -Amino-propionsäure? γ -Aminobuttersäure?), die wir aber nicht vollständig rein zu isolieren vermochten.



In den Fällen, in welchen der Chromsäure-abbau zu gut charakterisierten Aminosäuren führt, ist er imstande, uns über die Konstitution eines bestimmten, allerdings recht kleinen Teiles der ursprünglichen Molekel Anhaltspunkte zu geben. Als Beispiel dafür erwähnen wir die durchgreifende Chromsäure-oxydation des Sparteins und Methylsparteins, die γ -Amino-buttersäure entstehen liess. Damit ist gezeigt, dass im Spartein — dessen Konstitution noch offen steht — mindestens einmal die nebenstehende Atomgruppierung vorkommt.

Während man aus dem Umstand, dass aus manchen cyclischen Basen β -Amino-propionsäure, aus anderen unter analogen Oxydationsbedingungen γ -Amino-buttersäure erhalten wird, schliessen muss, dass ein Abbau der γ -Aminobuttersäure zu β -Aminopropionsäure unter den gewählten Versuchsbedingungen in beträchtlicher Weise nicht stattfindet, lässt sich zum voraus nichts darüber aussagen, ob die beiden genannten Aminosäuren nicht aus höheren Homologen, wie der δ -Amino-valeriansäure oder ε -Amino-capronsäure bei der verwendeten Versuchsanordnung hervorgehen. Die Beantwortung dieser Frage ist namentlich dann von Bedeutung, wenn man entscheiden wollte, an welcher Stelle die Ringbasen primär angegriffen und aufgesprengt werden.

Wir unterwarfen daher auch δ -Amino-valeriansäure und ε -Amino-capronsäure der Chromsäure-oxydation (48 Stunden). Aus ersterer gelang es uns nach der Chromsäurebehandlung nicht, ein krystallisiertes Produkt abzutrennen; die Reaktionsprodukte blieben ölig. Aus ε -Amino-capronsäure dagegen wurde etwas β -Amino-propionsäure erhalten, deren Menge allerdings sehr gering war.

Experimenteller Teil.

Oxydation von Piperidin mit Chromsäure.

15 gr Piperidin, 107 gr Chromtrioxyd und eine Mischung von 474 cm³ Wasser und 157 gr Schwefelsäure wurden 46 Stunden lang am Rück-

flusskühler gekocht. Nach dieser Zeit war noch viel überschüssige Chromsäure vorhanden und die Lösung braun. Man reduzierte jetzt das unverbrauchte Chromtrioxyd durch Einleiten von Schwefeldioxyd und kochte nachher die Lösung zur Vertreibung der schwefligen Säure. Nachdem die Flüssigkeit erkaltet ist, wird sie mit einer heissen gesättigten Bariumhydroxydlösung bis zur stark alkalischen Reaktion versetzt (Prüfung mit Curcuma) und der Niederschlag abgenutscht; durch Einleiten von Kohlendioxyd schlägt man in ihr das überschüssige Bariumhydroxyd nieder. Die vereinigten Niederschläge werden mit Wasser mehrmals ausgekocht, die gesamten Filtrate zunächst im Vakuum (45—55°) konzentriert und hierauf mittels Schwefelsäure quantitativ von Barium-ion befreit. Jeder Überschuss an Schwefelsäure ist zu vermeiden. Dann verdampft man zur Trockene. Den Rückstand, einen hellgelblichen, viscosen Syrup, lösten wir in ca. 8 cm³ 96-proz. Alkohol in der Wärme auf und versetzten diese Lösung bis zur Trübung mit Äther. Nach kurzer Zeit, besonders nach dem Kratzen der Gefäßwandungen, oder noch schneller nach dem Impfen mit einem Krystall β -Amino-propionsäure, erfolgte reichliche Krystallisation. Die ausgefallene Verbindung wurde abgesaugt, in sehr wenig (ca. 1 cm³) Wasser gelöst und dazu so viel absoluter Alkohol gefügt, bis Trübung der Flüssigkeit erfolgte. Zuerst schied sich ein wasserklares Öl aus, das aber bald vollständig krystallisierte. Ausbeute 0,7 gr. Diese Krystalle erwiesen sich als reine β -Amino-propionsäure. Smp. 206° (rasch erhitzt), Mischschmelzpunkt mit β -Amino-propionsäure 206°. Die wässrige Lösung der Verbindung zeigte beim Kochen mit Kupfercarbonat eine Blaufärbung.

0,006065 gr Subst. gaben 0,86 cm³ N₂ (18°, 720 mm)

C₃H₇O₂N Ber. N 15,73 Gef. N 15,76%

Oxydation von α -Pipicolin mit Chromsäure.

Wir kochten 5,3 gr α -Pipicolin mit 37,1 gr Chromtrioxyd, 164 cm³ Wasser und 55,6 gr konz. Schwefelsäure 48 Stunden lang am Rückfluss; nach dieser Zeit war die Chromsäure noch nicht verbraucht. Der Überschuss wurde daher, wie im vorbeschriebenen Fall des Piperidins, mit Schwefeldioxyd zerstört, nachher das Chromhydroxyd mittels Bariumhydroxyd gefällt und der Überschuss an Barium-ion mit Kohlendioxyd und hernach genau mittels Schwefelsäure ausgefällt. Die Barium- und Schwefelsäure-freien Filtrate dampften wir unter vermindertem Druck zur Syrupkonsistenz ein, nahmen den Rückstand in 3 cm³ Alkohol auf und setzten dieser Lösung bis zur Trübung Äther zu. Bald begann die Krystallisation, die sich durch Zugabe von etwas mehr Äther vervollständigen liess. Dieses krystalline Produkt war noch nicht einheitlich, der Schmelzpunkt sehr tief (ca. 145°). Nach einmaligem Umkrystallisieren (aus sehr wenig Wasser mit Zusatz des mehrfachen Volumens absolutem Alkohol) schmolz der Körper bei 188—190°, nach der zweiten Umkrystallisation bei 202°. Er erwies sich durch

Mischschmelzpunkt, Analyse und Bildung eines blauen Kupfersalzes beim Kochen der wässrigen Lösung mit Kupfercarbonat als β -Aminopropionsäure.

0,00608 gr Subst. gaben 0,847 cm³ N₂ (21°, 733 mm)
 C₃H₇O₂N Ber. N 15,73 Gef. N 15,60

In den Mutterlaugen, die nach dem Umkrystallisieren der β -Aminopropionsäure zurückbleiben, findet sich eine zweite Aminosäure, die ein blauviolett Kupfersalz gibt. Der geringen zur Verfügung stehenden Menge wegen liess sie sich nicht vollkommen rein isolieren; die Krystalle, die wir nach dem Abtrennen der β -Aminopropionsäure aus den Mutterlaugen erhielten, schmolzen bei ca. 172°. Nach der Analyse, die allerdings nicht ganz genau stimmt, scheint eine Amino-buttersäure vorzuliegen, wobei es sich nach dem übrigen Verhalten (Kupfersalz) nur um die β -Amino-buttersäure handeln kann, deren Schmelzpunkt um 182—184° liegt.

0,00782 gr Subst. gaben 0,01325 gr CO₂ und 0,005730 gr H₂O
 0,00620 gr Subst. gaben 0,774 cm³ N₂ (20°, 735 mm)
 C₄H₉O₂N Ber. C 46,60 H 8,75 N 13,60%
 Gef. „ 46,22 „ 8,21 „ 14,07%

Oxydation von Coniin mit Chromsäure.

Die Oxydation von 5 gr reinem Coniin wurde mittels 35 gr Chromtrioxyd, in einer Mischung von 155 cm³ Wasser und 52 gr konz. Schwefelsäure durchgeführt. Das Erhitzen dauerte 44 Stunden. Die Aufarbeitung der Reaktionsmasse erfolgte wie in den zwei ersten Beispielen.

Den syrupösen Rückstand, der nach dem Eindampfen des von Chrom- und Barium-ionen freien Filtrates zurückbleibt, nimmt man am besten in sehr wenig Wasser auf, fügt dazu das mehrfache Volumen absoluten Alkohol und hernach bis zur Trübung Äther. Dann scheidet sich das Oxydationsprodukt nach einigem Stehen reichlich aus, oft zunächst ölig, doch wird es bald krystallin. Diese Krystalle schmelzen, nicht zu schnell erhitzt, bei 196° (bei rascher Temperatursteigerung ca. 200°) und zeigen, mit γ -Amino-buttersäure gemischt, keine Schmelzpunktdepression. Die Verbindung gibt kein blaues Kupfersalz. Sie ist nach ihrem ganzen Verhalten γ -Amino-buttersäure.

0,00920 gr Subst. gaben 1,10 cm³ N₂ (20°, 741 mm)
 C₄H₉O₂N Ber. N 13,60 Gef. N 13,59%

Oxydation von Pyrrolidin mit Chromsäure.

2 gr Pyrrolidin, 14 gr Chromtrioxyd, 62 cm³ H₂O und 21 gr Schwefelsäure wurden während 48 Stunden auf dem Sandbad erhitzt. Die noch überschüssige Chromsäure enthaltende Lösung arbeiteten wir in der üblichen Art auf. Wir erhielten so schliesslich eine kleine Menge syrupösen Rückstand, der in 96-proz. Alkohol gelöst wurde. Nach dem Zusatz von Äther bis zur beginnenden Trübung beginnt Krystallisation. Die auskrystallisierte Substanz wird zweimal in der Weise umkrystallisiert, dass man sie in 2—3 Tropfen Wasser löst, die Lösung mit 2—3 cm³ absolutem Alkohol vermischt und ihr bis zur Trübung Äther zufügt.

Sie ist γ -Amino-buttersäure. Ihren Schmelzpunkt fanden wir bei 190° (also noch ca. 6° zu tief), den Mischschmelzpunkt mit einer bei 194° schmelzenden γ -Amino-buttersäure auch bei 190° . Die Befähigung zur Bildung eines blauen Kupfersalzes geht ihr ab.

0,00536 gr Subst. gaben $0,667 \text{ cm}^3 \text{ N}_2$ (18° , 73 mm)

$\text{C}_4\text{H}_9\text{O}_2\text{N}$ Ber. N 13,59 Gef. N 14,04%

Oxydation von Spartein mit Chromsäure.

12 gr Spartein wurden mit 43 gr Chromtrioxyd, 63,5 gr. konz. Schwefelsäure und 125 cm^3 Wasser am Rückfluss gekocht. Zuerst schied sich ein Chromat ab, das allmählich in Lösung ging. Nach 5-stündigem Erhitzen fügte man nochmals 43 gr Chromtrioxyd, 63,5 gr Schwefelsäure und 125 cm^3 Wasser hinzu und kochte 42 Stunden weiter. Die Chromsäure war noch nicht aufgebraucht; man reduzierte jetzt den Überschuss derselben durch Einleiten von Schwefeldioxyd und kochte hierauf zum Vertreiben des Schwefeldioxyds. Dann wurde die Flüssigkeit nach dem Erkalten mit heisser konzentrierter Bariumhydroxydlösung (ca. 600 gr kryst. Bariumhydroxyd) versetzt, bis sie auf Curcuma alkalisch reagierte. Das überschüssige Bariumhydroxyd fällten wir durch Einleiten von Kohlendioxyd, dampften nach der Filtration die Lösung im Vakuum zum Syrup ein und lösten letzteren in heissem, 96-proz. Alkohol. Nach dem Erkalten schied sich etwas flockige Substanz aus. Von dieser filtrierte man ab, dampfte das alkoholische Filtrat im Vakuum (45°) ein und löste den Rückstand in Wasser. Diese wässerige Lösung wurde mittels verd. Schwefelsäure von Bariumsalzen befreit, so dass weder Barium- noch Sulfat-ionen mehr darin vorhanden waren; dann verdampften wir sie erneut zur Trockene, lösten den syrupösen Rückstand in wenig heissem Alkohol und fügten zu dieser Lösung etwas Äther hinzu. Nach einigem Stehen trat reichliche Krystallisation von γ -Amino-buttersäure ein. Smp. 200° (rasch erhitzt), 196° bei langsamerer Temperatursteigerung), Mischschmelzpunkt mit γ -Amino-buttersäure 200° (rasch erhitzt).

Oxydation von Methylspartein mit Chromsäure.

Zur Oxydation gelangten 12 gr Methylspartein, die mit 85,6 gr Chromtrioxyd, 380 cm^3 Wasser und 128 gr Schwefelsäure 18 Stunden gekocht wurden. Nach dieser Zeit setzte man nochmals 51,0 gr Chromtrioxyd, 75 gr Schwefelsäure und 260 cm^3 Wasser hinzu und erhitzte 76 Stunden weiter. Die Aufarbeitung geschah in derselben Weise wie sie im vorausgegangenen Fall des Sparteins beschrieben ist.

Als Oxydationsprodukt erhielten wir γ -Amino-buttersäure, die durch Analyse, Schmelzpunkt (200°), Mischschmelzpunkt und Molekulargewichtsbestimmung (in Wasser) als solche identifiziert wurde.

0,007305 gr Subst. gaben $0,01258 \text{ gr CO}_2$ und $0,00553 \text{ gr H}_2\text{O}$

0,00652 gr Subst. gaben $0,794 \text{ cm}^3 \text{ N}_2$ (18° , 723 mm)

$\text{C}_4\text{H}_9\text{O}_2\text{N}$ Ber. C 46,60 H 8,75 N 13,60% Mol.-Gew. 103

Gef. „ 46,98 „ 8,47 „ 13,59% „ „ 95

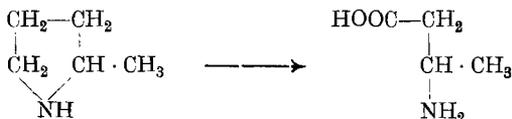
Zürich, Chemisches Laboratorium der Universität.

Erschöpfende Chromsäure-oxydation des α -Methyl-pyrrolidins

von T. Takahashi.

(27. VIII. 26.)

Im Anschluss an die von *P. Karrer* und *Angela Widmer* ausgeführte erschöpfende Chromsäure-oxydation cyclischer Basen (vergl. die vorstehende Abhandlung) habe ich den Abbau des α -Methyl-pyrrolidins mit Chromsäure untersucht. Dabei bildet sich β -Amino-buttersäure.



Daneben scheint noch eine zweite Aminosäure gebildet zu werden, deren völlige Trennung von β -Amino-buttersäure aber nicht gelang.

Experimentelles.

Zu 5 gr α -Methyl-pyrrolidin in 55 cm³ Wasser wurde eine Chromsäurelösung gegeben, die aus 35 gr Chromtrioxyd, 50 gr konz. Schwefelsäure und 100 cm³ Wasser bereitet war. Das Gemisch wurde dann 48 Stunden am Rückflusskühler im kochenden Wasserbade erwärmt. Nach dem Erkalten habe ich die überschüssige Chromsäure mit Schwefeldioxyd zerstört, den Überschuss des letzteren durch kurzes Kochen verjagt und Schwefelsäure- und Chromverbindungen mit Bariumhydroxydlösung ausgefällt. Im Filtrat von den Bariumsulfat- und Chromhydroxydniederschlägen wurde mit verd. Schwefelsäure das Bariumion quantitativ gefällt, so dass weder überschüssige Schwefelsäure noch überschüssiges Bariumhydroxyd vorhanden waren. Dann konzentrierte ich die Filtrate auf dem Wasserbade bis ca. 50 cm³ und verdampfte den Rest des Lösungsmittels im Vakuum. Nun wurde der feste Rückstand in Alkohol gelöst und dazu eine kleine Menge von Äther bis zur beginnenden Trübung gefügt. Nach kurzem Stehen schieden sich weisse Krystalle aus, die ich abfiltrierte und mehrmals aus 96-proz. Alkohol umkrystallisierte. Ausbeute 3,0 gr.

Smp. nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol mit Ätherzusatz 183°. Beim Kochen der wässrigen Lösung mit Kupfercarbonat bildet sich ein blaues Kupfersalz.

0,009150 gr Subst.	gaben	0,015740 gr CO ₂	und	0,007200 gr H ₂ O
0,010180 gr Subst.	gaben	1,255 cm ³ N ₂	(22°, 730 mm)	
C ₄ H ₉ NO ₂	Ber.	C 46,60	H 8,73	N 13,59%
	Gef.	„ 46,91	„ 8,80	„ 13,70%

Analysen und Schmelzpunkt der Substanz sprechen für das Vorliegen reiner β -Amino-buttersäure. In den alkoholischen Mutterlaugen scheint indessen noch eine zweite Aminosäure enthalten zu sein, deren Trennung von β -Amino-buttersäure bei den kleinen zur Verfügung stehenden Mengen nicht völlig gelang.

Zürich, Chemisches Laboratorium der Universität.

Polysaccharide XXXV¹⁾ Weitere Beiträge zum enzymatischen Abbau der Kunstseide und nativer Cellulose

von P. Karrer und P. Schubert.

(27. VIII. 26.)

In unserer letzten Mitteilung²⁾ über diesen Gegenstand haben wir hervorgehoben, dass die Enzymfestigkeit umgefällter Cellulose wesentlich von der Art des Umfällens abhängt und auch bei gleicher Kupferzahl der Cellulosepräparate bedeutenden Schwankungen unterliegt. Besonders grosse Unterschiede in der Widerstandsfähigkeit gegen Cellulase beobachtete man aber an den Viscoseseiden des Handels, von denen einzelne leicht, die meisten jedoch schwer angegriffen wurden.

Die Kenntnis der Ursachen der relativen Enzymfestigkeit vieler Viscoseseiden hat nicht nur theoretisches, sondern auch ein gewisses praktisches Interesse, da die Enzymresistenz wahrscheinlich auch als ein Maßstab für die Widerstandsfähigkeit solcher Kunstfasern gegen bakterielle Zersetzungen angesehen werden darf.

Vergleich verschiedener Cellulosepräparate in bezug auf enzymatischen Abbau.

Von den in der nachstehenden Tabelle I aufgeführten Cellulose-Präparaten wurde zu den enzymatischen Abbauversuchen je 0,1000 gr der Schneckencellulase-Einwirkung unterworfen; die Versuchslösungen hatten folgende Zusammensetzung:

0,1000 gr im Vakuum über Phosphorpentoxyd getrocknetes Cellulosepräparat
2 cm³ Phosphatpuffer ($P_H = 5,28$)
10 cm³ Enzymlösung, das Enzym einer Schnecke enthaltend
Toluol
Einwirkungsdauer 6 Tage bei 36°.

¹⁾ XXXIV. Mitteilung. Cellulosechemie 1926, 1.

²⁾ Helv. 8, 797 u. ff. (1925).

Tabelle I

	Abbau in %	
	I.	II.
1. Filtrierpapier.	7,1	7,0
2. Baumwolle (entfettet)	2,1	1,8
3. Baumwolle entfettet und mit Alkali mercerisiert.	10,2	10,5
4. Cellulose aus Trinitrat regeneriert) ¹	7,8	7,9
5. Cellulose aus Kupferoxyd-ammoniak regeneriert	18,3	21,5
6. Viscose ²), 5 Tage gereift, im Trockenschrank getrocknet	22,0	—
7. Viscose ²), 1 Tag gereift, mit Alkohol-Äther entwässert	41,6	40,2
8. Viscose ²), 5 Tage gereift, mit Alkohol-Äther entwässert	26,6	27,5
9. Viscose ²), 15 Tage gereift, mit Alkohol-Äther entwässert	33,1	35,0
10. Kupferseide <i>Küttner</i> 120 den.	30,0	30,1
11. Kupferseide <i>Küttner</i> feinfaserig	48,5	46,7
12. Kupferseide <i>Küttner</i> feinfaserig, mercerisiert.	25,4	25,8
13. Alkalilösliche Cellulose, aus Cellulose-triacetat bereitet ³)	32,4	31,2
14. Cellulose aus Triacetat nach <i>Ost</i> ⁴)	70,0	68,0
15. Alkalilösliche Cellulose, mit Salzsäure bereitet, im Trockenschrank getrocknet	68,5	—
16. Alkalilösliche Cellulose, mit Salzsäure bereitet, mit Alkohol-Äther getrocknet	72,7	—

Die hauptsächlichsten Ergebnisse dieser Abbauprobungen lassen sich in folgenden Sätzen zusammenfassen:

1. Filtrierpapier wird von der Cellulase leichter angegriffen als Baumwolle.

2. Mercerisation der Baumwolle vermindert ihre Enzymresistenz.

3. Von den aus verschiedenen Cellulose-estern regenerierten Cellulosepräparaten stand das aus dem Trinitrat gewonnene der nativen Cellulose im Verhalten gegen das Ferment am nächsten.

4. Aus Kupferoxyd-ammoniak umgefällte und aus dem Xanthogenat regenerierte Cellulosen werden durch Schnecken-cellulase viel leichter verzuckert als native Cellulose; die Reifungszeit der Viscose (1 bis 15 Tage) sowie die Art der Trocknung der Cellulosepräparate sind nicht von grossem und eindeutigem Einfluss auf die Abbaubarkeit.

5. Verschiedene Präparate „alkalilöslicher“ Cellulose unterliegen dem enzymatischen Abbau besonders leicht.

¹) Die Denitrirung erfolgte nach *B. Rassow*, J. pr. [2] **108**, 155 (1924) mittels alkoholischem Ammoniumsulfid innerhalb 3 Tagen bei 18°. Das Produkt hat die Faserstruktur erhalten.

²) Das Ausfällen der Cellulose aus der Viscoselösung geschah durch Eintropfen der Flüssigkeit in sehr verdünnte, heisse Schwefelsäure, die man kräftig rührte. (*D. R. P.* 411,600). Das Präparat wurde hernach durch 10-maliges Dekantieren mit Wasser von Schwefelsäure befreit, hierauf noch mit heissem Wasser ausgewaschen und entweder im Trockenschrank oder durch Behandeln mit Alkohol-Äther getrocknet.

³) Dargestellt nach *K. Hess*, A. **435**, 48 (1924).

⁴) Darstellung des Triacetats nach *Ost*, Z. angew. Ch. **32**, 67 (1919).

Die Verseifung nahmen wir mit n.methylalkoholischer Natronlauge vor, die 48 Stunden bei 18° auf das Acetat einwirkte. Das Präparat besteht aus kurzen, verfilzten Fasern.

Das Verhalten verschiedener Viscoseseiden des Handels gegen Schneckencellulase.

Zum Auffallendsten und schwerst Erklärlichen, das uns während unserer Arbeiten über den enzymatischen Celluloseabbau begegnete, gehört das sehr ausgeprägt verschiedenartige Verhalten verschiedener Viscoseseiden gegen das Ferment. Dank dem Entgegenkommen mehrerer Kunstseidefabriken (*Société de la Viscose*, Emmenbrücke; *Vereinigte Glanzstofffabriken A.-G.*, Elberfeld; *Borvisk*, Kunstseidewerk A.-G., Steckborn; Kunstseidefabrik *Feldmühle A.-G.*, Rorschach; *Vereinigte Kunstseidefabriken A.-G.*, Kelsterbach a. M.; *Fr. Küttner*, Pirna a. E.; *Köln-Rottweil A.-G.*, Rottweil), die uns in dankenswerter Weise Proben ihrer Viscosefabrikate zur Verfügung stellten, waren wir in die Lage versetzt, viele Viscoseseiden auf Enzymfestigkeit zu prüfen. Wie der folgenden Tabelle zu entnehmen ist, schwankt deren Widerstandsfähigkeit gegen die Cellulase erheblich. Während unter bestimmten Normalbedingungen viele Viscososen z. B. in 6 Tagen nur zu 1,5 bis 7% abgebaut werden, beträgt die Hydrolyse bei anderen (Celta-Emmenbrücke, Viscose Rottweil) in derselben Zeit 40 bis 80%.

An diesen beträchtlichen Differenzen hat weder der Fadentiter noch der Titer der Einzelfaser eine ausschlaggebende Schuld; die Tabelle zeigt, dass sein Einfluss auf die Verzuckerungsfähigkeit sehr gering ist. Auch der Schwefelgehalt der Viscososen spielt keine entscheidende Rolle; er ist bei der leicht angreifbaren Viscose Köln-Rottweil von der nämlichen Grösse wie bei vielen anderen, enzymresistenteren Viscoseseiden. Im Feuchtigkeitsgehalt variieren die Viscoseseiden verschiedener Provenienz so wenig, dass auch dieser Faktor als Ursache der verschiedenen Abbaubarkeit ausschaltet.

Herr *W. Vieweg* hatte die Freundlichkeit, uns von einer bestimmten Viscosefaser Proben herstellen zu lassen, die in verschiedener Weise vorbehandelt waren; die Eingriffe betrafen z. T. solche, die auch bei der technischen Darstellung der Viscoseseide Anwendung finden. Durch diese Muster wurden wir in die Lage versetzt zu prüfen, ob irgendeine bestimmte Phase des Fabrikationsprozesses an der Widerstandsfähigkeit mancher Viscososen gegen Cellulase schuld ist. Die einzelnen Viscose-Muster unterschieden sich in folgender Art voneinander:

1. Probe: nicht entschwefelt;
2. Probe: entschwefelt, gebleicht, nicht aviviert;
3. Probe: entschwefelt, gebleicht, mit Olivenöl aviviert;
4. Probe: entschwefelt, gebleicht, mit Talgseife aviviert;
5. Probe: auf der Spule und nach der Bleiche mit Alkohol-Äther getrocknet.

In Fadentiter und Einzelfasertiter stimmten die 5 Proben überein.

Ihre gleichartige Behandlung mit Cellulaselösung zeigte, dass bedeutende Unterschiede in der Enzymfestigkeit dieser 5 Muster nicht bestehen; sie wurden alle durch das Ferment sehr langsam abgebaut (vergl. Tab. II), am besten noch das Präparat, das mit Alkohol und Äther getrocknet war.

Tabelle II. Vergleichender Abbau verschiedener Viscoseseiden durch Schneckencellulase.

Herstellungs-Firma	Bezeichnung der Viscose	Abbau n. 6 Tagen	Abbau n. 17 Tagen	Abbau n. 29 Tagen	S-Gehalt	H ₂ O-Gehalt	Faden-titer	Zahl der Einzelfasern	Titer der Einzelfasern
Société de la Viscose Suisse Emmenbrücke	Viscose I ^a	1,5%	13,5%		0,09%	10,09%	40 den.	7	5,7 den.
	Viscose I ^a	4,9%					150 "		
	Viscose I ^a	2,8%			0,003%	10,90%	300 "	39	7,6 "
	Celta	40,4%	100,0%				150 "	39	3,8 "
	Stella	7,2%	59,3%	78,6%			150 "	48	3,1 "
	Crinol	5,5%							
Vereinigte Glanzstoff-Fabriken A. G. Elberfeld	Vistrabündchen	4,9%					350 "		
	Viscose ungebleicht	3,1%	5,8%		0,07%	10,27%	90 den.	13	7,0 den.
	"	4,5%			0,08%		120 "	18	7,0 "
	"	5,4%					300 "		
„Borvisk“ Kunstseiden-Werk, A.-G. Steckborn, Thurgau (Schweiz)	Viscose I ^a	5,0%					80 den.	15	5,3 den.
	IV ^a	6,0%					80 "		
	I ^a	8,1%	21,0%		0,05%		120 "	18	7,0 "
	II ^a	7,1%					120 "		
	III ^a	6,3%					120 "		
	IV ^a	5,9%			0,04%		120 "		
	I ^a	7,2%	24,5%		0,08%	10,80%	300 "	50	6,0 "
	IV ^a	3,3%	15,5%				300 "		
Snia Viscosa Turin	Viscose I ^a	4,9%			0,06%		110 den.	18	6,1 den.
	II ^a	6,6%	17,2%	37,0%			110 "	18	6,1 "
	III ^a	4,7%					150 "	22	6,8 "
Courtaulds Ltd. London England	Viscose C	7,8%	44,4%	80,0%			150 den.	21	7,1 den.
	Viscose	3,0%			0,08%		156 den.	18	8,7 den.
Kunstseidefabrik Feldmühle A.-G., Rorschach	Viscose	3,6%					306 "	42	7,3 "

Tabelle II (Fortsetzung).

Herstellungs-Firma	Bezeichnung der Viscose	Abbau n. 6 Tagen	Abbau n. 17 Tagen	Abbau n. 29 Tagen	S-Gehalt	H ₂ O-Gehalt	Faden-titer	Zahl der Einzelfasern	Titer der Einzelfasern
Vereinigte Kunstseide-Fabriken A. G. Kelsterbach a. M.	Viscose	5,1%			0,08%		100 den.		
	"	4,4%					180 "		
	"	3,8%					300 "		
F. Küttner Pirna a.E. Kunstseide-Spinnerei, Zwirneri	Viscose	4,1%	8,7%		0,08%		240 den.	24	10,0 den.
	Viscose gereinigt	2,2%	14,0%		0,048%				
	Viscose entschwefelt	4,2%							
	Viscose gebleicht, nicht aviviert	3,0%							
	Viscose gebleicht, mit Olivenöl aviviert	4,7%							
	Viscose gebleicht, mit Talgseife aviviert	2,2%							
	Viscose auf der Spule und nach der Bleiche mit Alkohol-Äther getrocknet	6,6%							
Köln-Rottweil A.-G. Rottweil a. N.	Viscose grobfaserig d. Elektromose gerein.	80,0%	100,0%		0,056%				
	Viscose feinfaserig d. Elektromose gerein.	77,0%	97,8%				190 den.		2,7 den.
	Viscose	13,9%					190 "		5,7 "
	"	16,1%					190 "		6,9 "
	"	21,9%					190 "		7,5 "
"	24,7%					190 "		9,9 "	
"	15,3%					190 "			

Für die relative Enzymfestigkeit vieler Viscoseseiden lässt sich daher weder ihr Schwefelgehalt, noch die Avivierung durch Olivenöl oder Talgseife, noch die Trocknungsart des Fadens verantwortlich machen.

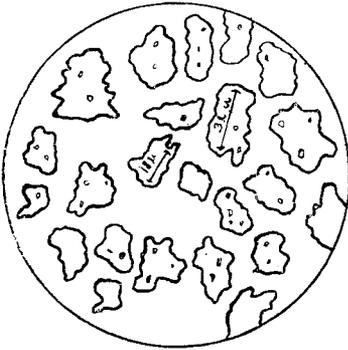
Da sich zwischen der Abbaufestigkeit der Viscoseseiden und ihrer Fadentiter, Fasertiter, Schwefelgehalt und ihrer Hygroskopizität keine eindeutigen Beziehungen ergeben hatten, wandten wir uns der mikroskopischen Untersuchung ihrer Querschnitte zu.

Die Querschnitte wurden nach folgender Methode hergestellt: Einige Seidenfäden werden in Alkohol getaucht, mit wässriger Methylenblaulösung kräftig angefärbt, im Trockenschrank völlig getrocknet, hierauf einige Zeit in flüssiges Paraffin vom Smp. 60° gebracht, und unter öfterem Andrücken des Paraffins so oft für Momente eingetaucht, bis sich eine genügend dicke Schicht Paraffin um den Faden gelegt hatte. Dann klebten wir ein zurechtgeschnittenes Stück auf ein Holzklötzchen und schnitten mit dem Mikrotom Schnittserien. (Beste Schichtdicke 10 μ .) Die Schnittbänder klebt man mit Eiweiss-glycerin auf, löst das Paraffin mit Xylol weg und betrachtet die in Kanadabalsam eingebetteten Präparate unter dem Mikroskop.

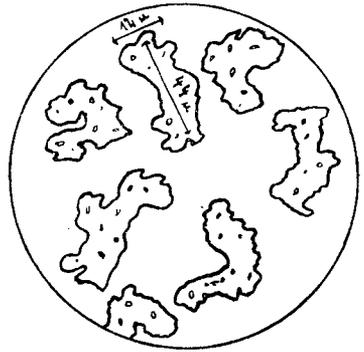
Die vorstehende Tabelle II zeigt, dass aus der grossen Zahl untersuchter Viscoseseiden des Handels nur „Celta“-Emmenbrücke und Viscose Köln-Rottweil im Grad des Abbaues stark herausfielen, in dem sie wesentlich rascher als die übrigen Viscose-Fasern verzuckert wurden. Beide Seiden weichen nun auch in ihrem Querschnitt völlig von den bekannten unregelmässig-zackigen Querschnitten der Viscoseseiden ab; ihre Umrandung erscheint sehr wenig gekerbt, fast glatt, wie es die folgenden Bilder 1—8 (am Mikroskop vorgenommene Zeichnungen) erkennen lassen.

Die hieraus sich ergebenden Folgerungen, dass die Ausbildung der Oberfläche des Viscosefadens von Einfluss auf seine grössere oder geringere Enzymresistenz ist, bedurfte natürlich weiterer Unterlagen. Wir sind der *Köln-Rottweil A.-G.* zu Dank verpflichtet, dass sie uns eine grössere Zahl analog dargestellter Viscoseseiden aus ihrem Werk sowie solche aus Bobingen zur Verfügung stellte, welche sich durch die Ausbildung ihres Querschnittes unterschieden: die einen Proben zeigten fast glatte Umrandung, fast ohne Lappung, die anderen wiesen mittelstarke bis starke Lappung auf (Bilder 9—12).

Das Ergebnis der enzymatischen Abbaueversuche dieser Proben war vollkommen eindeutig; die wenig gelappte Serie I wurde gut, die stärker gelappten Proben (Serie II, Serie III u. Bobinger Viscose) schlecht abgebaut. Eine einzige, scheinbare Ausnahme bildete eine Viscose aus der gelappten Serie III, deren Verzuckerung etwas höher lag (10%), indessen ergaben die Aufnahmen der Querschnitte, dass die Umrandung gerade dieser Fäden eine relativ geringe Lappung erkennen liess.



1. Viscose „Stella“ 150 den.
(Emmenbrücke).



2. Viscose Snia 150 den.



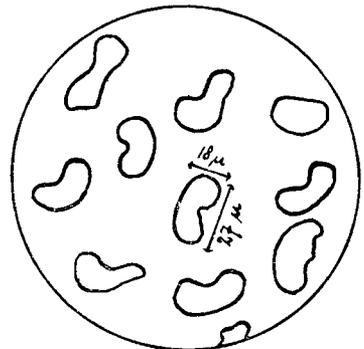
3. Viscose Glanzstoff - Elberfeld 120 den.



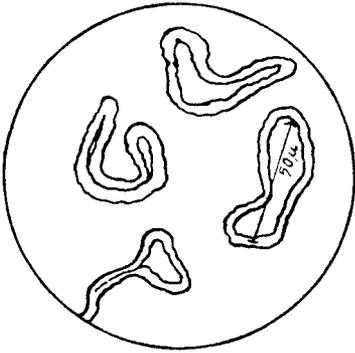
4. Viscose Glanzstoff - Elberfeld.



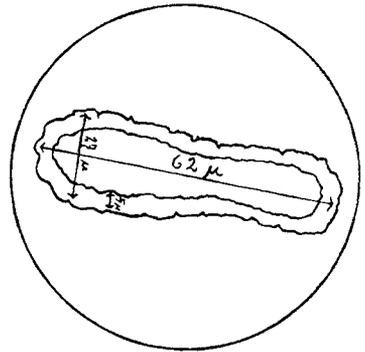
5. Viscose Küttner 240 den.



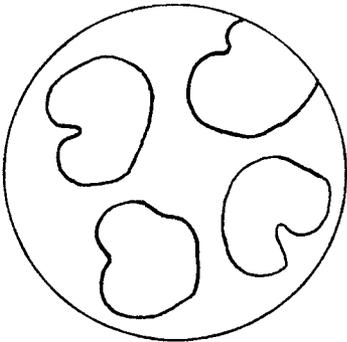
6. Viscose Köln-Rottweil 190 den.
Fasertiter: 2,7 den.



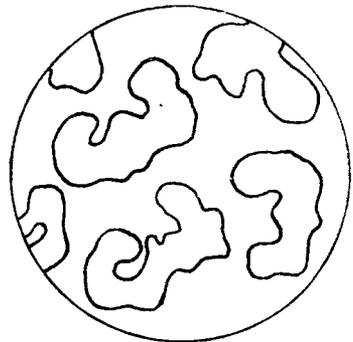
7. Viscose „Celta“ – Emmenbrücke
150 den.



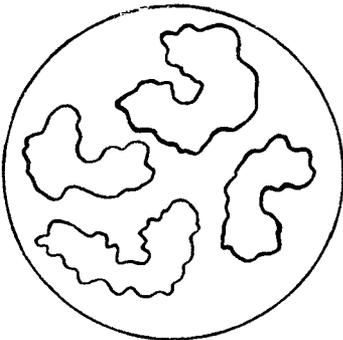
8. Viscose „Celta“ – Emmenbrücke
150 den. 800 fach vergrößert.



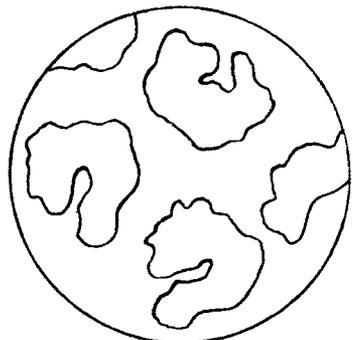
9. Köln-Rottweil, Viscose, wenig gelappt.



10. Köln-Rottweil, Viscose, mittel gelappt.



11. Köln-Rottweil, Viscose, stark gelappt.



12. Viscose Bobingen.

Tabelle III

Abbau von Viscosen Köln-Rottweil und Viscose Bobingen mit verschieden stark gelapptem Querschnitt.

	Abbau
Köln-Rottweil, Serie I, wenig gelappt (Bild 9)	
Probe vom 4. 1. 26	16,8%
" " 11. 1. 26	21,0%
Serie II, mittel gelappt (Bild 10)	
Probe vom 6. 4. 26	3,3%
" " 9. 11. 25	3,3%
Serie III, stark gelappt (Bild 11)	
Probe vom 18. 1. 26 (No. 3116).	3,5%
" " 18. 1. 26 (No. 2903/05)	10,5%
" " 29. 3. 26	4,4%
Bobinger-Viscose, stark gelappt (Bild 12)	
Probe 1.	7,9%
" 4.	5,7%
" 5.	3,6%

Wir haben auf Grund aller dieser Ergebnisse die Vermutung, dass die Ursache der grösseren oder geringeren Enzymfestigkeit der Viscosefäden in ihrer Membran zu suchen ist, dass eine bestimmte Ausbildung der Oberfläche, die ihrerseits von der Art des Fällens des Viscosefadens abhängig ist, die Angreifbarkeit durch das Enzym erleichtert, eine andere ihr Widerstand entgegengesetzt. Es lässt sich denken, dass diese Verschiedenheiten auf die Ablagerung geringer Salzmengen in der Oberflächenschicht zurückgehen oder die Feinstruktur der äussersten Membran, ihre Kapillarität wechseln kann.

In dieser Vermutung werden wir noch durch eine weitere Beobachtung bestärkt. Lässt man die Cellulase auf schwer angreifbare Cellulosefäden sehr lange einwirken, so nimmt die Abbaugeschwindigkeit nicht wie bei gewöhnlicher umgefällter Cellulose mit zunehmender Abbauezeit ab, sondern zu (siehe Tabelle IV auf Seite 903); die Schnelligkeit des enzymatischen Abbaus wird also allmählich grösser. Dies lässt sich am leichtesten verstehen, wenn man annimmt, dass ein in der Oberfläche des Fadens befindlicher Widerstand allmählich und in dem Mass, als diese Oberfläche zerstört wird, verschwindet.

Für die Art der Oberflächenausbildung wird wahrscheinlich das Fällungsverfahren, das man bei der Fabrikation anwendet, von bestimmendem Einfluss sein. Wenn daher unsere Annahme, dass die Art der Oberflächenstruktur die mehr oder weniger grosse Enzymresistenz bedingt, zutrifft — eine Annahme die selbstverständlich noch weiter auf ihre Richtigkeit zu prüfen sein wird —, so sollte sich die Enzymfestigkeit

der Viscosefäden durch geeignete Art des Ausfällens auf einen gewissen Höchstwert steigern lassen.

Man darf es für wahrscheinlich halten, dass die Widerstandsfähigkeit irgendeiner Celluloseart gegen Schneckencellulase bis zu einem gewissen Grad ein Maßstab für ihre Widerstandsfähigkeit gegen Zerstörung durch Mikroorganismen ist. In feuchtem Zustand kann auch Kunstseide während des Lagerns bakteriellen Schädigungen ausgesetzt sein. Damit wollen wir selbstverständlich nicht sagen, dass leicht angreifbare Viscose technisch weniger wertvoll wäre; dafür liegen keinerlei Anhaltspunkte vor. Auch die leichte enzymatische Verzuckerung der wertvollen Kupferseide spricht dagegen.

Beziehungen zwischen Färbbarkeit und Enzymfestigkeit bei Viscose.

Ebenso grosse Unsicherheit wie über die Ursache der unterschiedlichen Enzymresistenz verschiedener Cellulosesorten besteht bezüglich der Frage, warum einzelne Cellulosefasern sich besser färben lassen als andere. Die Möglichkeit des inneren Zusammenhanges beider Erscheinungen lässt sich nicht von der Hand weisen, da beide sehr wahrscheinlich auf Differenzen in der Micellarstruktur verschiedener Fasern zurückgehen.

Die Kunstseidewerke *Köln-Rottweil A.-G.* hatten die Freundlichkeit, uns drei Viscoseseiden zur Verfügung zu stellen, von denen die erste schwach, die zweite stärker und die dritte sehr stark anfärbbar war. Wir behandelten diese nun vergleichsweise mit Cellulaselösung (0,10 gr Viscose, 2 cm³ Phosphatpuffer, 10 cm³ Fermentlösung, Toluol, Abbauzeit 6 Tage, Temperatur 36°). Dabei ergaben sich die folgenden Abbauzahlen:

	Abbau in 6 Tagen
Viscose schwach anfärbbar	9,1%
„ stärker anfärbbar	14,4%
„ sehr stark anfärbbar	37,7%

Wenn es also darnach auch scheinen mag, dass die Anfärbbarkeit und Abbaubarkeit durch Enzym bei Viscose parallel gehen, so müssten nach unserer Ansicht doch noch viel mehr analoge Versuche durchgeführt werden, um die Berechtigung eines solchen Schlusses zu beweisen.

Weitere Beobachtungen über den Abbau nativer Cellulose mit Schnecken-cellulase.

Zu den früher ausgeführten und mitgeteilten¹⁾ Abbauversuchen nativer Cellulose mit Schneckenenzym haben wir eine Reihe von Ergänzungsversuchen ausgeführt, über die wir hier kurz berichten wollen.

¹⁾ Helv. 8, 797 (1925).

1. Kinetik des Abbaus von reinstem Filtrierpapier.

Diese folgt weder der Gleichung der monomolekularen Reaktion noch der Regel von *Schütz*; die Abweichungen von den durch diese Gleichungen geforderten Werten sind grösser als beim Abbau von umgefällter Cellulose.

Ansätze: je 0,1050 gr lufttrockenes Filtrierpapier (entsprechend 0,100 gr trockener Cellulose) wurden in 2 bzw. 4 bzw. 8 cm³ zuckerfreier Enzymlösung (2 cm³ enthielten das Enzym einer Schnecke), sowie 0,5 cm³ bzw. 1 cm³ bzw. 2 cm³ Phosphatpufferlösung (p_H = 5,28) eingelegt, alle Lösungen durch Wasserzusatz auf 10 cm³ gebracht und im Brutschrank bei 36° aufbewahrt (Toluolzusatz). Nach verschiedenen Zeiten erfolgte die Bestimmung des gebildeten Zuckers nach *Bertrand*.

Tabelle IV

Enzym	2 cm ³	4 cm ³	8 cm ³	Verhältnis der Abbauzahlen bei Anwendung der einfachen und doppelten Enzymmengen	
	Puffer	0,5 cm ³	1 cm ³		
Abbau nach 2 Tag.	6,0%	—	9,9%		
„ „ 4 „	7,1%	8,9%	11,0%	1,29	1,24
„ „ 8 „	8,0%	10,9%	12,5%	1,36	1,15
„ „ 16 „	10,6%	13,3%	15,4%	1,25	1,16
„ „ 32 „	13,5%	16,8%	18,5%	1,25	1,10
„ „ 64 „	17,2%	20,8%	23,7%	1,21	1,14

$\log \frac{a}{a-x} \cdot 10^4$	$\log \frac{a}{a-x} \cdot 10^4$	$\frac{x}{\sqrt{t}}$	$\frac{x}{\sqrt{t}}$
Aus der 1. Vertikalreihe	Aus der 2. Vertikalreihe	Aus der 1. Vertikalreihe	Aus der 2. Vertikalreihe
134	—	4,28	—
79,9	101,2	3,55	4,45
45,3	62,6	2,85	3,88
40,4	38,7	2,65	3,32
19,7	24,9	2,45	2,97
12,4	15,8	2,15	2,60

2. Zunahme des Abbaus von Filtrierpapier bei Steigerung der Enzymmenge.

Aus den oben angeführten Abbauzahlen ergibt sich, dass beim verwendeten Filtrierpapier die doppelte Fermentmenge den Abbau um das 1,15- bis 1,24-fache gegenüber dem durch die einfache Enzymquantität bewirkten Abbau erhöht.

Beim Lichenin betrug die Steigerung das 1,5fache¹⁾, bei der Kupferseide 1,35 mal mehr²⁾, wenn die Enzymmenge eine Verdoppelung

¹⁾ Helv. 6, 800 (1923).

²⁾ Helv. 8, 805 (1925).

erfuhr. Immerhin ist zu bemerken, dass bei sehr kleinen Abbauzahlen, wie sie infolge des schlechten Abbaues nativer Cellulose hier immer vorliegen, auch bei umgefällter Cellulose und beim Lichenin eine Verkleinerung von *K* auftritt. Im grossen und ganzen verlaufen die fermentativen Verzuckerungen aller dieser Substrate sehr ähnlich.

Bei dieser Gelegenheit möchten wir ein in die Literatur übergegangenes Missverständnis richtigstellen. Trotzdem zwischen Lichenin und Cellulose sehr grosse Ähnlichkeiten bestehen, hat der eine von uns (*P. K.*) die beiden Kohlenhydrate nie für identisch angesprochen. Er schrieb: „Man wird die beiden Verbindungen nicht als chemisch identisch ansehen dürfen, sondern sie, wie wir es früher taten, als nahe verwandte Celluloseformen auffassen“¹⁾, und an anderer Stelle: „Identität besteht indessen zwischen nativer Gerüstcellulose und Lichenin nicht“²⁾.

Die Meinung von *K. Hess*³⁾, wir würden die beiden nahe verwandten Kohlenhydrate für „grundsätzlich“ identisch halten, ist also unrichtig.

3. Zur Frage des höchstmöglichen fermentativen Abbaus nativer Cellulose.

In unseren früheren Versuchen⁴⁾ sind wir beim fermentativen Abbau nativer, nicht umgefällter Cellulose noch nicht über ca. 30% hinausgekommen. Da aus jenen Arbeiten folgte, dass ein hoher Abbau nicht durch Ausdehnung der Einwirkungszeit des Enzyms, sondern durch Erhöhung von dessen Konzentration zu erreichen gesucht werden muss, haben wir in neuen Untersuchungen unter Ausnützung dieser Erfahrungen günstigere Bedingungen zu schaffen uns bemüht.

40 cm³ unverdünnte Schneckenenzymlösung, die das Ferment aus 22 Schnecken enthielt, wurden im Exsiccator über Calciumchlorid auf 24 cm³ eingedunstet; hierauf trugen wir 0,1000 gr lufttrockenes reinstes Filtrierpapier (entsprechend 0,094 gr Trockengewicht) ein, setzten 1 cm³ Phosphatpuffer und etwas Toluol zu und liessen die Mischung unter häufigem Umschütteln 58 Tage im Brutschrank stehen.

Alsdann betrug der Abbau 44,5 %.

Wir überzeugten uns noch, dass die nicht in Lösung gegangenen Celluloseanteile bei erneuter Einlage in Fermentlösung weiter verzuckert werden.

Daraus scheint nun hervorzugehen, dass ein vollständiger oder jedenfalls sehr weitgehender enzymatischer Abbau nativer Cellulose prinzipiell möglich ist, und dass die Unterschiede im Verhalten nativer und umgefällter Cellulose gegen die Cellulase der Schnecken mehr quantitativer Art sind.

¹⁾ Helv. 6, 803 (1923).

²⁾ *P. Karrer*, Einführung in die Chemie der polymeren Kohlenhydrate (1925), S. 107.

³⁾ A. 448, 107 (1926).

⁴⁾ Helv. 8, 807 (1925).

Wir haben uns weiter bemüht, mit der sog. „abgeschwächten“ Lichenaselösung¹⁾, mit deren Hilfe die Darstellung der Lichotriose aus Lichenin gelang¹⁾, umgefällte Cellulose in ein Zwischenprodukt des Abbaus überzuführen. Dies ist aber nicht gelungen, speziell liess sich Lichotriosazon nicht nachweisen, während es uns heute keine Schwierigkeiten mehr macht, dieses Osazon in einer Ausbeute von 30% aus Lichenin abzuscheiden. Bei der Cellulose liegen die Abbauverhältnisse allerdings sehr ungünstig, weil die „abgeschwächte“ Enzymlösung umgefällte Cellulose sehr schlecht und langsam angreift.

Zürich, Chemisches Institut der Universität.

Sur les combinaisons d'addition entre les phénols et l'ammoniac I

par E. Briner, O. Agathon et A. Ferrero.

(30. VIII. 26.)

Dans ce mémoire, nous faisons connaître les premiers résultats de nos recherches entreprises sur les combinaisons d'addition entre les phénols et l'ammoniac, ou, pour parler plus généralement, entre les corps possédant un ou plusieurs groupements phénoliques et les amines.

Nous avons été conduits à l'étude de ces combinaisons à la suite de divers travaux effectués dans le laboratoire de chimie technique et théorique de l'Université de Genève sur l'obtention des amines aromatiques par déshydratation catalytique des systèmes phénols-ammoniac, notamment l'obtention de l'aniline²⁾, des toluidines et de la phénylène-diamine³⁾. Au cours des essais sur ces sujets, nous avons observé, comme des auteurs l'avaient d'ailleurs remarqué en d'autres occasions, que les phénols ont le pouvoir d'absorber de grandes quantités d'ammoniac; souvent même cette absorption est accompagnée de colorations très marquées⁴⁾.

Entre la formation de composés d'addition dans les systèmes phénols-ammoniac et la production d'amine par déshydratation, il y a lieu d'établir une liaison; c'est l'idée formulée déjà anciennement par Kekulé, puis par van t'Hoff, et développée magistralement plus récemment par Ph. A. Guye⁵⁾, d'après laquelle, en chimie organique,

¹⁾ Betreffe Darstellung der abgeschwächten Lichenaselösung siehe Helv. **8**, 248 (1925).

²⁾ E. Briner, P. Ferrero et E. de Luserna, Helv. **7**, 282 (1924), et P. Ferrero, thèse Genève 1924.

³⁾ A. Ferrero, thèse. Genève 1925.

⁴⁾ Le système C₆H₅OH—NH₃ prend des teintes bleues ou brunes.

⁵⁾ Ph. A. Guye, J. chim. phys., **8**, 119 (1910).

les réactions de substitution (ici la formation des amines par déshydratation) sont généralement précédées par des réactions d'addition.

Etant donné le caractère chimique des phénols et de l'ammoniac, nous avons pensé que la forte absorption de l'ammoniac par les phénols devait tout naturellement être attribuée à l'intervention de combinaisons d'addition, et nous nous attendions à trouver dans la littérature de nombreuses mentions de l'existence de tels composés. Aussi grand fut notre étonnement, en dépouillant la bibliographie à notre disposition, de constater qu'aucune étude méthodique des systèmes phénols-ammoniac, faite à ce point de vue, n'avait été entreprise. Seul, *K. Buch*¹⁾ a examiné l'action de l'ammoniac, non pas sur le phénol seul, mais sur le phénol en solution aqueuse. Selon cet auteur, l'absorption de l'ammoniac par les solutions de phénol serait due à la formation d'un phénolate d'ammonium, non isolable de la solution aqueuse, dans laquelle il est fortement hydrolysé.

Il convient de relever ici que si les combinaisons d'addition dans les systèmes phénols-ammoniac n'ont pas été prises en considération jusqu'ici, à notre connaissance du moins, il n'en a pas été de même de la production de composés d'addition dans les systèmes formés soit par l'ammoniac et des corps autres que les phénols, soit par les phénols et des corps autres que l'ammoniac. Dans ces divers systèmes, l'emploi de l'analyse thermique (établissement de la courbe de fusibilité) a toujours démontré la formation de combinaisons, telles que par exemple:

$\text{CH}_3\text{OH}-\text{NH}_3$ ²⁾, $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}-\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ ³⁾, $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OH} - \text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ ⁴⁾.

Il restait donc à faire l'étude des systèmes constitués par l'ammoniac et les phénols, corps particulièrement intéressants et mis abondamment à la disposition du chimiste; remarquons en passant notamment que le phénol et les crésols se trouvent en présence de l'ammoniac dans les produits de la distillation de la houille. Nous l'avons entreprise en nous servant de deux méthodes: l'analyse thermique et la méthode manométrique.

APPLICATION DE L'ANALYSE THERMIQUE.

Dans une première série d'essais⁵⁾ d'orientation, nous avons cherché à mettre en évidence la production de composés d'addition dans les systèmes étudiés en établissant leurs courbes de fusibilité. On sait qu'une combinaison se manifeste alors par l'existence d'un maximum compris entre les deux points eutectiques; le maximum est d'autant moins marqué que la combinaison est moins stable, c. à d.

¹⁾ *K. Buch*, B. **41**, 692 (1908).

²⁾ *Baume et Perrot*, C. r., **151**, 528 (1910).

³⁾ *Schreinemakers*, Z. physikal. Ch., **29**, 581 (1899).

⁴⁾ *Kremann et Rodinis*, M., **27**, 98 (1906).

⁵⁾ Ces essais ont été effectués plus spécialement en collaboration avec *M. A. Ferrero*.

plus dissociée; en cas de grande instabilité, c. à. d. de forte dissociation, le maximum dégénère même en un palier qui suffit d'ailleurs à révéler la tendance à la formation de composés d'addition¹⁾.

Nous avons rencontré dans l'application de cette méthode certaines difficultés tenant, d'une part à la forte surfusion qui se manifeste dans les systèmes phénols-ammoniac, et d'autre part à la nécessité d'opérer sous pression, soit en tubes scellés, si l'on veut mettre en contact avec les phénols, aux températures supérieures à 0°, des quantités suffisantes d'ammoniac.

En ce qui concerne la surfusion, elle a été dans certains cas si intense, que nous avons dû avoir recours à l'air liquide pour amorcer la cristallisation, et que le dégagement de chaleur, ou recalescence, qui accompagne la solidification du système, n'a pas été assez grand pour élever la température du système jusqu'à son point de fusion véritable.

En vue d'éviter cette cause d'erreur, nous avons établi le point de fusion du système, en observant non pas son refroidissement, mais son réchauffement. Dans ces conditions, le réchauffement plus rapide, dès la disparition de la phase solide, détermine un point d'inflexion qui correspond à la température de fusion finissante, c. à. d. à la température réelle de congélation commençante recherchée, puisqu'il faut exclure une surcongélation. Malgré ces précautions, et par suite des difficultés d'observation, cette méthode, suffisante pour révéler l'existence de combinaisons, comporte trop d'imprécision. Il y avait donc lieu d'avoir recours pour l'examen des systèmes à étudier, à l'autre procédé décrit plus loin.

On se rendra compte de l'insuffisance de l'analyse thermique dans les cas examinés, en considérant la courbe de la fig. 1, relative à la fusibilité du système $C_6H_5OH-NH_3$, que nous donnons à titre d'exemple; elle réunit une quarantaine de points de congélation établis comme nous l'avons dit plus haut. Si l'on compare cette courbe à celle (formée par 2 tronçons descendant et se joignant au point eutectique) qui caractérise les systèmes ne donnant pas lieu à la formation de combinaisons, on conclura, de l'existence d'une région palière comprise entre 36 et 65% d'ammoniac, à la formation d'un composé $C_6H_5OH-NH_3$, de point de fusion voisin de 0° et probablement fortement dissocié. Peut-être la deuxième région palière, beaucoup moins marquée, correspondant aux proportions de 80 à 90% de NH_3 caractérise-t-elle aussi une combinaison plus fortement ammoniacuée; mais les pointés dans cette région ne sont pas assez précis et nombreux pour pouvoir trancher nettement dans ce sens.

¹⁾ Des exemples de courbes présentant cette allure sont fournis entre autres par les systèmes phénol-naphtylamine et p-nitrophénol-aniline (*Kremann et Rodinis*, loc. cit., p. 104 et 136), monométhyl-aniline-chlorure de benzyle, aniline-acétate d'éthyle (*Wroczyński et Ph. A. Guye*, J. chim. phys. **8**, 188 (1910).

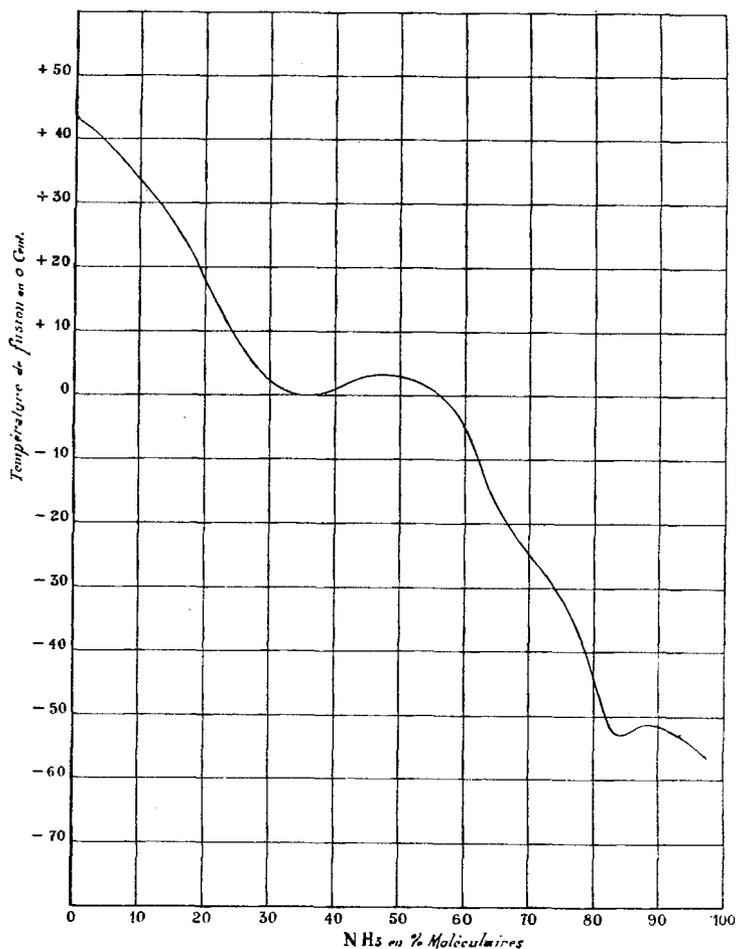


Fig. 1.

Les systèmes résorcine-ammoniac et naphthol-ammoniac ont pareillement donné lieu à des paliers révélateurs de combinaisons, lesquelles doivent être plus stables que celles entre les phénols et l'ammoniac. Dans les systèmes, maintenus sous pression en tubes scellés, les combinaisons peuvent en effet s'isoler d'elles-mêmes sous forme cristalline.

APPLICATIONS DE LA MÉTHODE MANOMÉTRIQUE ¹⁾.

La méthode que nous désignons par ce nom a été employée avec succès par divers auteurs à l'étude de l'ammoniacation des sels inor-

¹⁾ Essais effectués plus spécialement en collaboration avec M. O. Agathon.

ganiques¹⁾; elle consiste à établir la courbe des pressions régnant dans un système en fonction des quantités d'ammoniac additionnées ou retranchées. En principe, on ajoute donc à un poids donné du phénol des volumes bien déterminés d'ammoniac et l'on enregistre les pressions correspondantes, le système étant maintenu à température constante. Au début, la pression s'élève linéairement en fonction des volumes gazeux introduits; mais, dès que l'on atteint la tension de dissociation du phénolate²⁾ qui se forme, la pression conserve une valeur constante, qui représente précisément cette tension de dissociation. (Voir plus loin la courbe du système nitrophénol-ammoniac.) Selon la règle des phases, en effet,

$$v = n + 2 - \varphi$$

le système est alors monovariant ($v = 1$); car nous avons 2 constituants indépendants ($n = 2$): le phénol et l'ammoniac, 3 phases ($\varphi = 3$): 2 phases solides, le phénol et le phénolate, et 1 phase gazeuse, l'ammoniac. Lorsque tout le phénol est ammoniacqué, la pression s'élève de nouveau linéairement, car le système redevient bivariant. Quant à la formule du composé engendré, elle est donnée par le nombre de molécules-gramme d'ammoniac, rapporté à une molécule-gramme de phénol; ce nombre se déduit directement du volume de NH_3 ajouté durant la période de monovariance du système, car il est très nettement délimité par la région palière de la courbe. Si des phénolates plus riches en ammoniac se forment, ils seront pareillement décelés, et déterminés quant à leur formule, par des paliers successifs, situés au-dessus du premier.

Les déductions à tirer de cette méthode seront naturellement moins simples lorsque les combinaisons produites sont englobées dans une seule phase liquide (comme c'est le cas pour le système $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{OH} - \text{NH}_3$, qui sera examiné ultérieurement) ou solide (solution solide), car le système est alors bivariant.

Le procédé fournit donc directement, à la fois la preuve de la formation de combinaisons, la formule et la tension de dissociation de ces combinaisons. De plus, ces tensions de dissociation, mesurées à différentes températures, se prêtent, comme l'ont montré les auteurs qui ont étudié les ammoniacates inorganiques, au calcul, par la formule de *Clapeyron-Clausius* et le théorème de *Nernst*, des chaleurs et des affinités (énergie libre) des réactions d'ammoniacation. Ainsi la formule de *Clapeyron-Clausius*:

$$Q = \frac{2 T_2 T_1}{T_2 - T_1} \log \frac{p_2}{p_1}$$

¹⁾ Notamment, anciennement déjà, par *Isambert* (C. r. **86**, 1259 (1868)), et plus récemment par *Biltz* (*Biltz* et collaborateurs, nombreux articles dans *Z. anorg. Ch.*), et par *Ephraïm* (*Ephraïm* et collaborateurs, nombreux articles dans *B.* et dans *Helv.*).

²⁾ Nous désignerons ainsi les composés des phénols avec l'ammoniac ou les amines sans néanmoins entendre par là que ces composés possèdent forcément une constitution saline.

donne immédiatement la chaleur dégagée (Q) par l'ammoniacation, connaissant les tensions de dissociation, p_2 et p_1 aux températures absolues T_2 et T_1 .

Ci-après, nous exposons quelques résultats fournis par cette méthode d'investigation et concernant les systèmes nitrophénols-ammoniac. Nous étudierons dans des mémoires suivants d'autres systèmes formés, par les phénols de divers types (phénol, crésols, phénols substitués, polyphénols, naphthols, etc.) d'une part, et, par l'ammoniac ou les amines d'autre part.

Système o-nitrophénol-ammoniac. Comme pour plusieurs des autres systèmes examinés, nos recherches sur la formation de composés d'addition dans ce système sont en corrélation avec la production d'amine par déshydratation catalytique¹).

L'o-nitrophénol pur et sec est placé dans une ampoule en relation avec: 1^o un dispositif mesureur pour le gaz ammoniac introduit ou prélevé, 2^o un manomètre, et 3^o un appareil producteur de vide (pompe à vapeur de mercure accouplée avec une pompe à huile et une trompe à eau). Partant du vide, et introduisant des volumes successifs d'ammoniac²), on enregistre brusquement, après un certain volume ajouté, un arrêt dans l'accroissement de la pression, et la formation de cristaux de phénolate d'une coloration rouge-orange, qui tranche sur le jaune de l'o-nitrophénol. En laissant diffuser très lentement l'ammoniac sur le nitrophénol recouvrant les parois de l'ampoule, on peut observer de curieuses accumulations de cristaux de phénolate autour de certains centres de réaction qui accaparent pour eux seuls tout l'ammoniac introduit.

Le système o-nitrophénol-ammoniac se prête particulièrement bien à l'application de la méthode manométrique, car, durant presque toute la période d'ammoniacation, l'équilibre s'établit pour ainsi dire instantanément. Ce n'est que vers la fin, lorsque le gaz ammoniac atteint plus difficilement les particules de nitrophénol disséminées dans la masse de l'ammoniac, que l'équilibre exige un certain temps pour s'établir. De là le faible relèvement que manifeste la courbe à la fin de l'ammoniacation. Ce relèvement disparaîtrait sans doute, si, avec du gaz ammoniac rigoureusement pur, on procédait à la mesure après un temps suffisamment long. Voici d'ailleurs les résultats qui ont servi au tracé de la courbe ci-dessous. Comme contrôle, nous avons opéré en sens inverse, en notant les pressions après des prélèvements successifs d'ammoniac, aspirés dans le dispositif mesureur.

¹) Les résultats des recherches entreprises sur ce sujet en collaboration avec O. Agathon et P. Ferrero paraîtront ultérieurement.

²) Des détails plus circonstanciés sur l'appareillage et les mesures seront donnés dans la thèse de M. O. Agathon.

Poids de l'o-nitrophénol: 0,1788 gr.

La formation d'un composé renfermant 1 molécule de NH_3 pour 1 molécule d'o-nitrophénol exige un volume NH_3 absorbé de 28,8 cm^3 à la température de l'essai (25^0) et à la pression atmosphérique du moment (730 mm).

Volume NH_3 introduit en cm^3	0,05	0,1	0,3	0,9	2,2	15,1	23,6
Pression correspondante mm	0,9	1,9	2,3 ¹⁾	1,4	1,4	1,4	1,4
Volume NH_3 introduit en cm^3	28,7	31,2	34	42,8	49,2		
Pression correspondante mm	4,4	37,6	90,6	252,6	361,6		

Volume NH_3 restant après prélèvement:

cm^3	49,2	37,2	33,5	31,1	30,3	30,1	30	29,9	29,5	28
Pression mm	361,6	146,6	76,6	31,6	11,6	6,1	3,6	1,6	1,6	1,6

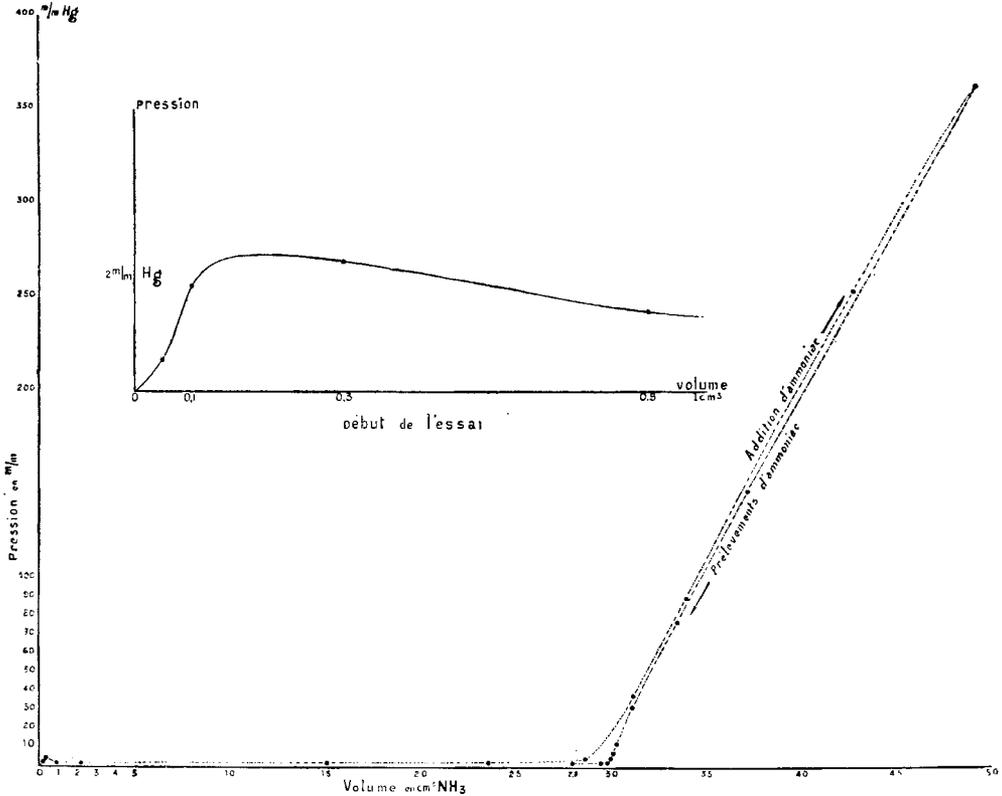


Fig. 2.

Les deux courbes se recouvrent à peu près complètement; les faibles différences, qui intéressent surtout la région de la fin de l'ammoniacation, sont dues à des variations de température, à l'établissement encore incomplet de l'équilibre et aux impuretés de l'ammoniac introduit.

1) On voit qu'une légère surpression est nécessaire pour déterminer l'ammoniacation. Voir sur la fig. 2 la courbe à grande échelle qui représente le début de l'ammoniacation.

Le volume d'ammoniac, déterminé par les deux points d'inflexion au début et à la fin de l'ammoniacation, est de 29,5 (à 0,5 cm³ près), ce qui correspond donc à la formation d'un composé renfermant une molécule d'ammoniac pour une molécule de phénol.

Des recherches ultérieures, faites à des pressions supérieures avec un appareillage approprié, démontreront si des combinaisons plus riches en ammoniac sont susceptibles de se produire.

L'application de la formule de *Clapeyron-Clausius* à quelques tensions de dissociation, a donné, pour la chaleur d'ammoniacation d'une molécule-gramme de o-nitrophénol, une valeur de 15 Calories environ. Nous procéderons ultérieurement à des mesures plus nombreuses et plus précises qui permettront de comparer utilement les composés formés entre les divers phénols et l'ammoniac au point de vue des affinités mises en jeu dans les réactions.

Système p-nitrophénol-ammoniac. Ce système se distingue du précédent par le temps beaucoup plus long qui est nécessaire à l'établissement de l'équilibre. La différence des vitesses d'ammoniacation si marquée entre les deux isomères ortho et para mérite même d'être soulignée tout spécialement. En introduisant l'ammoniac, nous avons noté un arrêt dans l'accroissement de la pression à la pression 1,5 mm (tension de dissociation du composé à la température de l'expérience, 23^o), en même temps que la formation de cristaux jaunes du phénolate qui contrastent avec le p-nitrophénol, à peu près incolore¹⁾. Mais, par suite de l'extrême lenteur avec laquelle l'équilibre s'établit, il n'a pas été possible de définir graphiquement, à la température ordinaire du moins, la fin de l'ammoniacation. Il sera donc nécessaire de reprendre ces essais à des températures supérieures, où la combinaison du p-nitrophénol et de l'ammoniac s'accomplit beaucoup plus rapidement.

Ainsi qu'il découle de ces premiers essais, la formation de combinaisons entre les phénols et l'ammoniac constitue un domaine particulièrement intéressant à explorer, surtout à l'aide des méthodes physico-chimiques. Cette formation, rapprochée de celle des amines à des températures supérieures, plaide en faveur de la théorie rappelée au début de cet article, d'après laquelle l'intervention de réactions d'addition favorise la production de composés de substitution. Comme l'a fait remarquer si justement *Ph. A. Guye*²⁾, une réaction de substitution ne paraît guère possible entre deux ou plusieurs molécules différentes que si ces molécules sont en contact pendant un temps suffisant, condition qui est précisément réalisée par la formation de combinaisons d'addition.

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

Août 1926.

¹⁾ Rappelons ici que le para-nitrophénol est un indicateur très fréquemment employé en acidimétrie; l'étude des colorations caractéristiques des composés formés entre l'ammoniac ou les amines et les phénols fournira peut-être des renseignements intéressants pour l'interprétation des changements de coloration que l'on cherche à ramener maintenant à des questions de structure électronique.

²⁾ loc. cit., p. 123.

Détermination de la densité du système acétone-eau à 20 degrés

par Ph. Naville.

(30. VIII. 26.)

Au cours d'essais industriels, j'ai été amené à déterminer la densité des mélanges d'acétone et d'eau à 20°, température commode pour des mesures techniques.

De l'acétone commercial 99% a été distillé sous 755 mm. et la fraction 57,8—58,3°, représentant plus du 80% de l'acétone mis dans le ballon, a été utilisée pour les mesures, le reste passant entre 58,3° et 60,0°. Ce produit était absolument incolore et d'une odeur agréable. Les mélanges ont été préparés gravimétriquement avec de l'eau distillée, la précision étant de 1 millième; les déterminations de densité ont été faites avec une balance de *Mohr*, vérifiée exacte à 1 millième près; la température a été mesurée à $\pm 0,2^\circ$ et les résultats sont à prendre à ± 2 unités de la dernière décimale.

Dans le tableau suivant, la 2e colonne donne la température de la mesure et la 3e, le résultat à cette température. La 4e colonne donne la densité ramenée à 20° et la 5e la densité à 0°, déterminées par *Schwerns* (*Chemiker-Kalender*). Dans la dernière on trouvera le coefficient moyen de variation de la densité, par degré entre 0° et 20°; l'inspection de cette colonne fait apparaître la densité de l'acétone 100% comme trop forte de 0,002.

% Acétone	t	δ_t	δ_{20}	δ_0 (<i>Schwerns</i>)	$\delta_0 - \delta_t$
					t
0	20,2	0,998	0,998	0,9999	0,0001
10	21,3	0,986	0,986	0,9903	0,0002
20	22,0	0,973	0,974	0,9809	0,0004
30	23,0	0,956	0,958	0,9703	0,0006
40	23,0	0,940	0,942	0,9559	0,0007
50	23,0	0,919	0,921	0,9382	0,0008
60	23,0	0,897	0,900	0,9176	0,0009
70	21,2	0,876	0,877	0,8958	0,0010
80	20,2	0,852	0,852	0,8710	0,0010
90	19,2	0,826	0,825	0,8447	0,0010
100	20,0	0,795	0,795	0,8125	0,0009

Gennevilliers (Seine), Laboratoire d'étude de la Compagnie
Française d'Applications Chimiques.

Juin 1926.

Über das Volumen der unverbundenen Halogenatome oder -ionen

von Fritz Ephraim und Oscar Schütz.

(3. IX. 26.)

In einer Reihe von Abhandlungen konnte *F. Ephraim* zeigen¹⁾, dass die bei der Bildung von Verbindungen aus ihren Komponenten eintretende Kontraktion, prozentual berechnet, innerhalb gewisser Verbindungsgruppen nahezu gleich ist. Unabhängig von ihm, wenn auch etwas später, hat *Saslawsky*²⁾ die gleiche Beobachtung gemacht. Seitdem ist die Berechnung der prozentualen Kontraktion von vielen Autoren angewandt worden.

Eine Unkorrektheit in der Berechnungsart lag bisher in der Annahme, dass als Grösse der unverbundenen Einzelatome biatomarer Molekeln, z. B. der Halogenatome, die halbe Grösse der Molekeln gesetzt wurde, was sicher fehlerhaft war. Bei den Metallen macht eine Berechnung aus dem Atomverband (Krystall) wegen der Einatomigkeit derselben einen geringeren Fehler. Ferner ist es bedenklich, die Atomvolumina für die Berechnung zu Grunde zu legen, obwohl in den Salzen, wenigstens in vielen, mit dem Vorhandensein von Ionen zu rechnen ist. Zur Eliminierung solcher Fehler soll die vorliegende Abhandlung einen Schritt darstellen.

Wir haben uns zunächst die Frage vorgelegt, ob es irgendwelche hypothetischen Werte für die Volumina der Halogenatome gibt, bei deren Zugrundelegung die prozentuale Kontraktion für sämtliche Alkalihalogenide eine unverkennbare Gesetzmässigkeit zeigt. Wir fanden in der Tat solche Werte unter der Voraussetzung, die sich bei den früheren Berechnungen oft als richtig erwiesen hatte: „Die prozentuale Kontraktion bei der Bildung verschiedener Salze mit gleichem Metall und wechselndem Halogen ist gleich.“

Die prozentuale Kontraktion (c) ergibt sich aus der Gleichung

$$c = 100 - \frac{\text{Mol. Vol.} \cdot 100}{\sum \text{Atomvoll.}}$$

Nach Voraussetzung gelten z. B. für Alkalihalogenide die Volumenverhältnisse:

$$\frac{[\text{NaCl}]}{[\text{Na}] + [\text{Cl}]} = \frac{[\text{NaBr}]}{[\text{Na}] + [\text{Br}]} \quad \text{und} \quad \frac{[\text{KCl}]}{[\text{K}] + [\text{Cl}]} = \frac{[\text{KBr}]}{[\text{K}] + [\text{Br}]},$$

worin die eckigen Klammern Molekular- bzw. Atomvolumina bedeuten. Da die Molekularvolumina von NaCl, NaBr, KCl und KBr bekannt sind, ferner die freien Atomvolumina von Na und K gleich den sich aus der

¹⁾ *Ephraim und Wagner*, B. **50**, 1100 (1917); *Ephraim und Michel*, Helv. **2**, 266 (1919); *Ephraim*, Helv. **7**, 298, 474 (1924).

²⁾ Mitteil. d. Polytechn. Institut. in Jwanowo-Wosniesensk, No. **1**, 61 (1919).

Dichte des kristallisierten Kaliums und Natriums ergebenden angenommen werden (was nicht ganz richtig ist), so ergeben sich rechnerisch Werte für die freien (?) Atomvolumina von Cl und Br¹). Sind diese bekannt, so lässt sich durch Einsetzen des Chlorwertes z. B. in die Gleichung

$$\frac{[\text{KCl}]}{[\text{K}] + [\text{Cl}]} = \frac{[\text{KJ}]}{[\text{K}] + [\text{J}]}$$

auch der Wert für die Grösse des freien Jodatomes ausrechnen. Es ergeben sich so:

$$[\text{Cl}] = 74,4 \qquad [\text{Br}] = 93,0 \qquad [\text{J}] = 124,8$$

Unter Benutzung dieser Werte für die freien Halogenatome ergibt sich die prozentuale Kontraktion bei der Bildung der Alkalihalogenide wie folgt:

	Li	Na	K	Rb	Cs
Cl	76,5	72,5	68,7	66,8	71,0
Br	76,3	72,5	68,7	66,8	70,7
J	76,1	72,5	68,7	66,9	70,6

Die Kontraktionen der drei Halogenide des gleichen Metalls erweisen sich also nicht nur dort gleich, wo dies gemäss der Berechnung der Fall sein muss (kursiv gedruckte Zahlen), sondern überall, mit nur geringen Abweichungen, während die Halogenide der verschiedenen Metalle eine sehr wesentlich verschiedene Kontraktion aufweisen.

Die relative Kontraktion ist dieser Tabelle gemäss also abhängig vom Metall, die absolute Grösse der Kontraktion jedoch kommt wesentlich auf Rechnung des Halogens, denn dies ist an Volumen dem Metall nicht unwesentlich überlegen.

Es ist vielleicht nicht überflüssig, darauf hinzuweisen, dass die von uns errechneten Halogenatom-Volumina vom Volumen der freien Halogenmolekeln linear abhängig sind. Jene sind vom Molekularvolumen der Salze linear abhängig und diese wieder vom Molekularvolumen des freien Halogens²).

Berechnet man aus den Werten für Chlor und Brom mit Hilfe der Gleichungen: $\text{Hal} = m[\text{Hal}_{-273^0}] + n$ die Werte für m und n, die sich zu 6,20 und -26,04 ergeben und

¹) Die Durchführung der Rechnung geschieht folgendermassen: Obige Gleichungen verallgemeinert sind:

$$\frac{MV_1}{a+x} = \frac{MV_2}{a+y} \qquad \frac{MV_3}{b+x} = \frac{MV_4}{b+y};$$

daraus folgt:

$$x = \frac{a(MV_1 \cdot MV_3 - MV_2 \cdot MV_3) + b(MV_1 \cdot MV_4 - MV_1 \cdot MV_3)}{MV_2 \cdot MV_3 - MV_1 \cdot MV_4}$$

Setzt man den so für x gefundenen Wert in die Gleichungen ein, so lässt sich aus jeder von ihnen y berechnen.

²) W. Billz, Z. anorg. Ch. **115**, 241 (1921).

setzt diese dann in die Gleichung zur Berechnung des Jodvolumens ein, so findet man dies zu 124,6, während direkte Berechnung aus den Experimentalwerten 124,8 ergibt.

Eine Beziehung der neuen zu den alten „Atomvolumwerten“ der Halogene tritt insofern auf, als die Quotienten aus den neuen Volumwerten und dem „halben Molekular-Volum“ einander ziemlich ähnlich sind, nämlich

$$\begin{array}{ccc} \text{Chlor} & \text{Brom} & \text{Jod} \\ 74,4 : 22,6 = \mathbf{3,29} & 93,0 : 27,1 = \mathbf{3,43} & 124,8 : 34,25 = \mathbf{3,64} \end{array}$$

Die Grösse der „relativen Kontraktion“ ist also von der Art des Halogens nicht sehr abhängig.

Unsere Kontraktionsregel

$$\frac{[\text{Chlorid}]}{[\text{M}] + [\text{Cl}]} = \frac{[\text{Bromid}]}{[\text{M}] + [\text{Br}]} = \frac{[\text{Jodid}]}{[\text{M}] + [\text{J}]}$$

ist übrigens, wie sich leicht zeigen lässt, nicht etwa direkt durch die *Fajans-Grimm'sche* Linearbeziehung bedingt.

Es fragt sich nun, welchen eigentlichen Sinn die von uns errechneten Volumina für Chlor, Brom und Jod besitzen, die diese so befriedigende Kontraktionsregelmässigkeit zeigen. Der ursprünglichen Überlegung nach sollten sie die Volumina des einzelnen Halogenatoms darstellen, oder, wenn man das Halogen in Ionenform im Salze annimmt, dasjenige des freien Halogenions. Aber wir tragen doch Bedenken, ihnen diese Deutung zu geben. Unter der Voraussetzung nämlich, dass unsere Kontraktionsregel auch für die Salze mehrwertiger Metalle Gültigkeit hat, sollten dann die hier berechneten Halogenvolumina sich auch bei der Berechnung der Kontraktion von Halogensalzen mehrwertiger Metalle bewähren, und das tun sie nur unvollkommen. Als Beispiel seien einige Kontraktionen aufgeführt, die sich unter Anwendung dieser Halogenvolumina bei zweiwertigen Metallen ergeben:

	Mg	Ca	Sr	Ba	Fe	Co	Ni
Cl ₂	74,8	70,5	71,4	71,3	74,3	75,2	76,3
Br ₂	75,25	71,9	73,1	72,4	75,8	76,6	77,5
J ₂	75,2	73,0	73,4	73,7	77,3	78,2	79,1

Zwar sind die Kontraktionen der drei Halogensalze gleichen Metalls auch nach dieser Berechnung noch leidlich ähnlich, aber die Differenzen sind doch viel bedeutender als in der Tabelle der Alkalihalogenide. Für die Salze der Eisengruppe sind die Werte auch schlechter, als die mit den alten Atomvolumen gefundenen¹⁾, während sie bei den Salzen der Erdalkaligruppe günstigere Werte ergeben. Jedenfalls ist die bei den Alkalisalzen so auffallende Gleichheit der Kontraktion nicht vorhanden. Es mag dies davon herrühren, dass die Kontraktionsregel hier nicht in vollem Umfange gilt, dass sie vielleicht durch die Anhäufung der Halogenatome Störungen erleidet, weil diese sich gegenseitig beeinflussen. Auch liegen wohl bei vielen Halogenverbindungen zweiwertiger Metalle nicht so ausgesprochene Ionengitter vor wie bei den

¹⁾ Helv. 7, 298 (1924).

Alkalihalogeniden, oder sie sind miteinander nicht kommensurabel. Es ist vielleicht kein Zufall, dass bei den zweiwertigen Metallen der Volumwert der zweiatomigen Halogenmolekeln oft zu einer konstanten Kontraktion führt, bei den einwertigen Alkalien aber der hypothetische Wert des einwertigen Halogenatoms.

Man kann natürlich auch eine Berechnung der Grösse der einzelnen Halogenatome aus den Halogensalzen zweiwertiger Metalle versuchen, wie dies oben aus den Alkalihalogeniden geschah, z. B. gemäss den Gleichungen:

$$\frac{[\text{CaCl}_2]}{[\text{Ca}] + 2[\text{Cl}]} = \frac{[\text{CaBr}_2]}{[\text{Ca}] + 2[\text{Br}]} = \frac{[\text{BaCl}_2]}{[\text{Ba}] + 2[\text{Cl}]} = \frac{[\text{BaBr}_2]}{[\text{Ba}] + 2[\text{Br}]} = \frac{[\text{CaJ}_2]}{[\text{Ca}] + 2[\text{J}]} = \frac{\text{CaCl}_2}{[\text{Ca}] + 2[\text{Cl}]}$$

Wir haben dies unter Benutzung der Barium- und Calciumsalze getan, kommen aber hier zu sehr hohen, als Atom- oder Ionen-Volumen der Halogene unwahrscheinlich grossen Zahlen, nämlich:

$$[\text{Cl}] = 306,3 \qquad [\text{Br}] = 355,8 \qquad [\text{J}] = 446,75$$

Setzt man diese Zahlen bei den anderen Salzen zweiwertiger Metalle ein, so kommt man zwar zu ganz vorzüglich stimmenden, konstanten Werten für die Kontraktion bei den drei Halogeniden des gleichen Metalls:

	Be	Mg	Ca	Sr	Ba	Mn	Fe	Co	Ni	Zn	Cd	Hg	Sn	Pb
Cl ₂	93,2	93,4	91,9	91,9	91,7	93,2	93,5	93,8	94,0	92,5	92,8	92,0	92,4	92,5
Br ₂	93,2	93,2	91,9	92,1	91,7	93,2	93,5	93,7	94,0	92,6	92,8	91,8	92,2	92,5
J ₂	93,2	92,8	91,9	91,9	91,8	93,2	93,5	93,8	94,0	92,5	92,8	92,0	92,3	91,7

und diese Zahlen bewähren sich auch bei den Alkalihalogeniden, besonders denjenigen des Kaliums, Rubidiums und Caesiums:

	Li	Na	K	Rb	Cs
Cl	93,6	91,8	89,3	88,1	88,8
Br	93,2	91,5	89,2	88,0	88,8
J	92,8	91,3	89,2	88,1	88,9

aber die Grösse des Metall-Atomvolumens in dem Ausdruck

$$\frac{[\text{Mol.-Vol}]}{[\text{Me}] + 2[\text{Hal}]}$$

ist gegenüber den hohen Halogenwerten so unbedeutend geworden, dass sie nahezu vernachlässigt werden kann und die Kontraktion von dem Quotienten $[\text{Mol. Vol}]:2[\text{Hal}]$ abhängig erscheint, was doch wohl kaum in Wirklichkeit zutrifft. Immerhin kann man Fehler in der Bestimmung von Molekularvolumen oder besondere Abnormitäten desselben aus der obigen Tabelle erkennen, wenn die Konstanz bei den Salzen gleichen Metalls nicht genügend gross ist. Solche Unstimmigkeiten liegen vor besonders beim Bleijodid, ferner beim Strontiumbromid und bei den Magnesiumsalzen. Die Kontraktionen der Magnesiumsalze erscheinen konstanter, wenn man die aus den Alkalihalogeniden ermittelten Atomvolumenwerte zu Grunde legt. In der folgenden Arbeit wird gezeigt werden, dass gerade diese Verbindungen auch bei Vergleich von Molekularvolumen und Bildungswärme abnorme Zahlen geben.

Die Unmöglichkeit, durch die oben durchgeführte Berechnung zu plausiblen Werten für die Volumina der Halogenatome aus den Halogeniden zweiwertiger Metalle zu kommen, zeigt wohl, dass eine solche

Berechnung hier überhaupt nicht zulässig ist. Bei den Alkalihalogeniden aber ist dieser Einwand nicht zu erheben; die errechneten Halogenatom-Volumina sind nicht von unmöglicher Grösse und das Volumen des Metalls kann gegenüber dem des Halogens in keiner Weise vernachlässigt werden, beim Caesiumchlorid ist es nahezu ebenso gross wie das des Halogens. Wenn hier innerhalb einer Gruppe von so vielen Gliedern eine so gute Konstanz auftritt, so besitzen die berechneten Zahlen doch wohl einen Sinn, wenn auch vielleicht nicht den der wahren Atom- oder Ionenvolumina.

Sogar die Kontraktion der Alkalifluoride, deren Volumverhältnisse doch sonst wesentlich anders sind als die der anderen Halogenide, ist hier in ziemlich guter Übereinstimmung mit diesen. Berechnet man aus der Gleichung

$$\frac{[\text{KF}]}{[\text{K}] + [\text{F}]} = \frac{[\text{KCl}]}{[\text{K}] + [\text{Cl}]},$$

in der nunmehr ausser [F] lauter bekannte Grössen sind, das Volumen von [F], so erhält man

$$[\text{F}] = 29,0$$

Unter Einsatz dieses Wertes ergibt sich die Kontraktion der Alkalifluoride zu:

LiF	NaF	KF	RbF	CsF
76,7	71,5	68,7	67,1	66,4%

Der Wert für Kaliumfluorid stimmt nach Berechnung genau mit dem Kontraktionswert für Kaliumchlorid überein, aber auch die Werte für Lithium-, Natrium- und Rubidiumfluorid stimmen recht befriedigend mit dem der anderen Halogenide des gleichen Metalls (vergl. Tab. S. 915). Dagegen fällt der Wert für Caesiumfluorid vollkommen aus der Reihe heraus, was beweist, dass die Übereinstimmung der übrigen Werte keine nur rechnerisch bedingte ist. Recht lehrreich ist auch, dass die neuen, aus den Alkalihalogeniden berechneten Werte für die Halogenvolumina bei der Berechnung der Kontraktion der einwertigen Schwermetallhalogenide vollkommen versagen:

	Ag	Cu	Tl
Cl	69,5	67,0	62,8
Br	71,9	69,6	65,9
J	69,4	74,5	67,2

während sich hier die „halben Molekel-Volumina“ der Halogene, wenigstens für die Berechnung der Chloride und Bromide, als fast ebensogut anwendbar erwiesen hatten¹⁾ wie bei den Halogeniden zweiwertiger Metalle.

¹⁾ Helv. 7, 298 (1924).

Die obigen Überlegungen basieren auf der Annahme, dass die Kontraktionen bei gleichbleibendem Metall, aber wechselndem Halogen gleichartig sind. Macht man umgekehrt die Voraussetzung gleicher Kontraktion bei gleichem Halogen, aber wechselndem Metall, so liesse sich ebenfalls die Grösse des Halogenatoms ausrechnen, und zwar z. B. aus der Gleichung:

$$\frac{[\text{NaCl}]}{[\text{Na}]+[\text{Cl}]} = \frac{[\text{KCl}]}{[\text{K}]+[\text{Cl}]},$$

in der ausser [Cl] alle Werte bekannt sind. Die so erhaltenen Halogen volumina führen aber, in andere Halogensalze eingesetzt, zu keiner konstanten Kontraktion, so dass die Voraussetzung falsch ist, trotz früherer Erfahrungen, die sie zu bestätigen schienen¹⁾, während die früher gemachte sich bei den Alkalihalogeniden als zutreffend erweist.

Bei den früheren Berechnungen sind die Volumina zu Grunde gelegt worden, welche die Elemente beim *Siedepunkt* besitzen. Benutzt man statt dessen die Volumina beim absoluten *Nullpunkt*, so treten die Regelmässigkeiten viel weniger in Erscheinung. Z. B. ergeben die Berechnungen bei den Halogeniden der Eisengruppe mittels Nullpunkts-Atomvolumen die ungleichartigen Kontraktionen der Tabelle a), mittels Siedepunkts-Atomvolumen die sehr gleichartigen der Tabelle b), und ähnlich ist dies auch bei

a)

	Mn	Fe	Co	Ni
Cl ₂	-6,0	-1,5	1,3	5,6
Br ₂	-6,8	-2,5	0	4,0
J ₂	-8,7	-4,7	-1,3	3,1

b)

	Mn	Fe	Co	Ni
Cl ₂	19,7	23,3	25,6	28,9
Br ₂	20,6	23,9	25,9	28,9
J ₂	19,7	22,9	25,5	28,7

anderen Verbindungen. Man findet sehr allgemein, dass die Kontraktionsregel bei Anwendung der Nullpunktsvolumina weniger gut erfüllt wird als bei Anwendung der Siedepunktsvolumina, und wenn sie bei Anwendung der letzteren nicht mehr zutrifft, so versagt sie bei der Anwendung von Nullpunktsvolumen noch mehr. Hieraus könnte man nun vielleicht schliessen, dass die Grössenwerte der Atome, bei deren Anwendung sich Konstanz der Kontraktion ergibt, willkürlich gewählt sind. Dass dieser Schluss aber falsch ist und dass die Kontraktionsregel in der Natur begründet ist, ist nun wohl durch die obigen Ausführungen zur Genüge erwiesen.

Bern, Anorganisches Laboratorium der Universität.

¹⁾ Helv. 2, 268 (1919).

Über die Abhängigkeit der Bildungswärme von Salzen vom Volumen der Komponenten

von Oscar Schütz und Fritz Ephraim.

(3. IX. 26.)

K. Fajans und *H. Grimm*¹⁾ haben bekanntlich festgestellt, dass die Molekular-Volumina der Halogenide eines Alkalimetalls zu denjenigen eines anderen in linearer Abhängigkeit stehen. Dieser Satz ist, wie später gezeigt wurde, auch auf die gegenseitige Beziehung anderer Verbindungen ausdehnbar. So besteht auch zwischen den freien flüssigen Halogenen und ihren Salzen lineare Volumabhängigkeit²⁾. — Bei den bekannten nahen Beziehungen zwischen Kontraktion und Bildungswärme lag es nahe, zu untersuchen, welche Abhängigkeit zwischen dem Volumen des freien Halogens und der Bildungswärme des Halogenids besteht. Diese erwies sich ebenfalls als linear.

In den Fig. 1—3 sind auf den Abszissen die Nullpunkts-Atomvolumina der freien Halogene, auf den Ordinaten die Bildungswärmen der Salze dieser Halogene abgetragen. Die lineare Beziehung ist unverkennbar; geringe Abweichungen finden sich etwa beim Magnesium und Caesium, stärkere beim einwertigen Kupfer und Thallium.

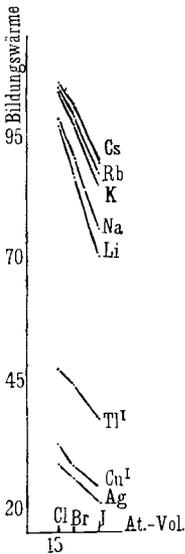


Fig. 1.

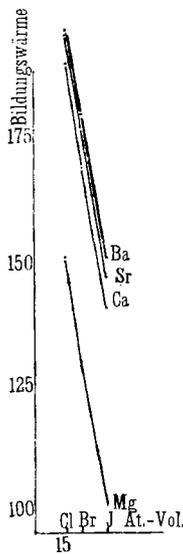


Fig. 2

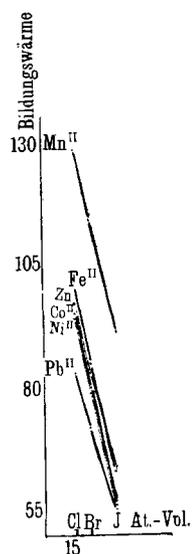


Fig. 3

Der Genauigkeitsgrad der Linearbeziehung lässt sich durch folgende Berechnung prüfen: Für jede Gerade soll nach Voraussetzung gelten: $Q = m \cdot [\text{Hal}] + n$, worin

¹⁾ Z. Phys. 2, 299 (1920).

²⁾ W. Biltz, Z. anorg. Ch. 115, 249 (1921).

Q die Bildungswärme des Halogenids, [Ha] das Volumen des betreffenden freien Halogens bei -273° , m und n zwei Konstanten sind, die für die Gleichungen aller Halogenide des gleichen Metalls gelten. Ihre Grösse lässt sich berechnen aus den beiden Gleichungen für das Chlorid und Bromid:

$$Q_{\text{Chlorid}} = m \cdot [\text{Cl}] + n \quad \text{und} \quad Q_{\text{Bromid}} = m \cdot [\text{Br}] + n$$

Setzt man den sich so ergebenden n-Wert in die Jodidgleichung, $Q_{\text{Jodid}} = m \cdot [\text{J}] + n$ ein, so erhält man für diese einen m'-Wert, der bei genauem Zutreffen der Linearbeziehung mit dem m der Chlorid- und Bromidgleichung identisch sein soll. Wieweit dies zutrifft, zeigt folgende Tabelle:

	m	n	m'		m	n	m'
Li Hal.	-3,33	150,95	-3,29	Ba Hal.	-5,67	288,85	-5,67
Na Hal.	-2,70	142,34	-2,71	Sr Hal.	-6,50	301,30	-6,35
K Hal.	-2,17	139,15	-2,23	Ca Hal.	-7,00	303,40	-6,64
Rb Hal.	-2,00	137,40	-2,05	Mg Hal.	-7,33	269,75	-6,99
Cs Hal.	-1,67	133,05	-1,77				
Pb Hal.	-3,33	136,95	-3,49	Ag Hal.	-1,00	45,2	-1,01
Mn ^{II} Hal.	-4,67	203,65	-4,64	Cu ^I Hal.	-1,50	57,35	-2,22
Fe ^{II} Hal.	-5,00	181,00	-4,84	Tl ^I Hal.	-1,00	64,2	-1,19
Co ^{II} Hal.	-5,00	166,00	-4,48				

Man kann weiterhin mit Hilfe der so berechneten Werte von m und n die *Bildungswärmen* Q der Jodide berechnen. Eine Reihe der so berechneten Bildungswärmen stimmt gut oder sehr gut mit den durch das Experiment gefundenen überein:

	LiJ	NaJ	KJ	RbJ	BaJ ₂	SrJ ₂	PbJ ₂	MnJ ₂	AgJ	TlJ	
Ber.	70,0	76,7	86,4	88,8	151,1	143,4	56,0	90,2	20,9	39,9	Cal.
Gef. ¹⁾	71	76,5	85	87,5	151	147	55	91	21	38	Cal.

Andere zeigen eine geringere, immerhin noch leidliche Übereinstimmung:

	CsJ	FeJ ₂	CoJ ₂	NiJ ₂	ZnJ ₂	CuJ	
Ber.	92,5	59,5	54,5	53,5	59,0	20,9	Cal.
Gef.	90	63	57	56	64	24	Cal.

Bei Magnesium- und Calciumjodid schliesslich ist die Übereinstimmung ganz mangelhaft:

	MgJ ₂	CaJ ₂	
Ber.	91,6	133,3	Cal.
Gef.	100	141	Cal.

Je flacher der Verlauf der Kurven in den Fig. 1—3, um so zutreffender ist im allgemeinen der Jodid-Wert für Q, je steiler der Verlauf, um so unsicherer wird die Berechnung. Steiler Verlauf findet sich dort, wo die Differenzen zwischen den Bildungswärmen der verschiedenen Halogenide des gleichen Metalls gross sind, flach ist er dort, wo die drei Bildungswärmen sich nicht zu stark von einander unterscheiden. Es ist verständlich, dass die absolut grösseren Zahlen der Differenzen die Empfindlichkeit der Berechnung vergrössern, wobei dann auch etwa vorhandene Ungenauigkeiten der praktischen Messung stärker zur Geltung kommen müssen.

Mit dieser Einschränkung ergibt sich also für Halogensalze gleichen Metalls der Satz:

¹⁾ Von W. Biltz, Z. anorg. Ch. **130**, 118 (1923) zusammengestellte Werte; Fe-, Mn-, Co- und Ni-Salze in Lösung.

1. Die Bildungswärmen sind linear abhängig vom Volumen des Halogens.

Kombiniert man diesen Satz mit dem oben zitierten: „Die Molekularvolumina der Salze sind abhängig vom Volumen des Halogens“, so ergibt sich ferner:

2. Die Bildungswärmen sind linear abhängig vom Molekular-Volumen der Halogensalze gleichen Metalls.

Wieweit dies zutrifft, ergibt sich aus folgender Tabelle, in der aus den Gleichungen $Q_{\text{Chlorid}} = m \times V_{\text{Chlorid}} + n$ und $Q_{\text{Bromid}} = m \times V_{\text{Bromid}} + n$ ($V = \text{Mol.-Vol.}$) die Werte für m und n berechnet sind und dann unter Einsetzung der experimentell bestimmten Bildungswärme des Jodids dessen Molekularvolumen errechnet wurde.

	m	n	V (ber.)	V (gef.)	Δ
LiJ	-2,18	141,7	32,4	32,9	+0,5
NaJ	-1,60	141,9	40,8	40,9	+0,1
KJ	-1,13	146,7	54,6	53,2	-1,4
RbJ	-0,97	146,9	61,2	59,8	-1,4
CsJ	-0,88	143,2	60,5	57,6	-2,9
TlJ	-0,86	77,3	45,7	46,6	+0,9
MnJ ₂	-2,09	216,4	61,0	61,0	0,0
FeJ ₂	-2,29	191,8	56,3	58,2	+1,9
NiJ ₂	-2,34	180,4	53,1	53,6	+0,5
CoJ ₂	-2,34	185,5	54,9	56,0	+1,1
BaJ ₂	-2,09	309,9	76,0	76,0	0,0
SrJ ₂	-2,85	344,1	69,2	75,1	+4,9
CaJ ₂	-2,62	325,1	70,3	74,3	+4,0
MgJ ₂	-2,34	244,8	61,9	65,3	+3,4
ZnJ ₂	-2,09	195,0	62,7	67,4	+4,7
PbJ ₂	-1,43	150,6	66,9	75,3	+8,4
AgJ	-0,94	53,3	34,3	41,4	+7,1

Die Werte stimmen ziemlich genau für die Jodide der Alkalimetalle, des Thalliums, der Eisengruppe und des Bariums, weniger gut für die anderen Erdalkalien und das Zink, schlecht für Blei und Silber.

Es ergeben sich weiterhin Beziehungen zwischen der bei der Bildung des Halogenides aus dem Metall und dem Halogen erfolgenden Kontraktion des Volums und dem Atomvolumen des Halogens bzw. der Bildungswärme. Die absolute Kontraktion C ist gleich der Differenz aus der Summe der Atomvolumina (ΣAV) und dem Molvolumen (MV):

$$C = \Sigma AV - MV.$$

Es gilt ferner gemäss der *Fajans-Grimm'schen* Linearbeziehung:

$$MV = a \cdot [\text{Hal}] + b,$$

wo $[\text{Hal}] = AV$ des Halogens und worin a und b für die Halogenide des gleichen Metalls Konstanten darstellen. Daraus ergibt sich:

$$C = c \cdot [\text{Hal}] + d - a[\text{Hal}] - b,$$

oder
$$C = a' \cdot [\text{Hal}] + b',$$

worin a' und b' bei gleichem Metall ebenfalls Konstanten sind. Also:

3. Die absoluten Kontraktionen befinden sich in linearer Abhängigkeit vom Halogen-Atomvolumen.

Kombiniert man schliesslich die Sätze 1. und 3., so erhält man

4. Die absoluten Kontraktionen sind von den Bildungswärmen linear abhängig.

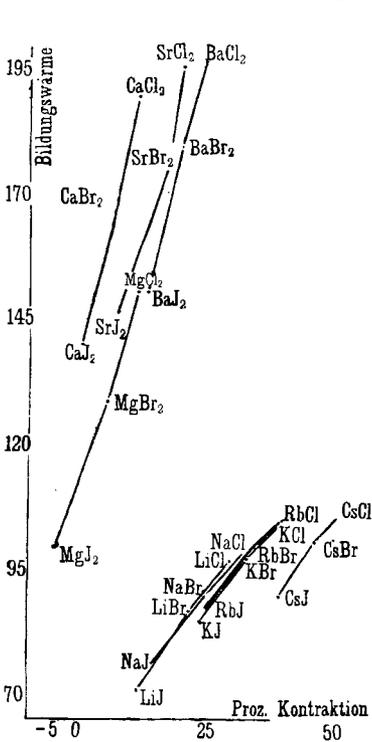


Fig. 4.

Wir haben wiederholt darauf hingewiesen, dass die Betrachtung der relativen (prozentualen) Kontraktionen vor derjenigen der absoluten Vorzüge besitzt und Zusammenhänge erkennen lässt, die sich aus den absoluten Kontraktionen nicht ergeben. Die obigen Sätze ergeben eine lineare Abhängigkeit der relativen Kontraktion von der Bildungswärme nicht. Immerhin zeigt Fig. 4, dass in einiger Annäherung die Linearbeziehung auch für die relative Kontraktion gilt. *Balandin*¹⁾ glaubte bei Verbindungen gleichen Anions und wechselnden Kations solche Beziehungen zwischen Bildungswärme und seiner „Kontraktionskonstanten“, also einer auf die relative Kontraktion zurückgehenden Zahl, bemerkt zu haben. Die Beziehungen sind aber noch sehr viel weniger regelmässig, als die von uns betrachteten bei Verbindungen gleichen Kations und wechselnden Anions. Man sieht dies sehr deutlich, wenn man ein Diagramm seiner Werte entwirft.

Setzt man statt der Bildungswärmen (Q) die jetzt vielfach benutzten Gitterenergien (U) in die obigen Diagramme ein, so werden die linearen Beziehungen viel weniger deutlich. In der Gleichung für U differieren die Werte von m und m' um zehn Prozent, während sie bei Berücksichtigung von Q oft nur um Bruchteile eines Prozentes, in den wenigen Fällen besonders abnormer Abweichung um etwa fünf Prozent voneinander verschieden sind. — Schliesslich mag noch erwähnt werden, dass, da die Nullpunkts- und Siedepunktsvolumina der Halogene in linearer Beziehung zueinander stehen, die oben für die Nullpunktsvolumina abgeleiteten Sätze auch auf die Siedepunktsvolumina übertragbar sind.

Bern, Anorganisches Laboratorium der Universität.

¹⁾ Z. physikal. Ch., **116**, 123 (1925).

Liste bibliographique
des travaux de chimie faits en Suisse
1926

Avril.

80. *Andrianoff (Nicolas)*. Contribution à l'étude pharmacodynamique et clinique de la saccharosane et de la disaccharosane. Thèse. Genève.
81. *Arbenz (E.)*. Zur Vanillinbestimmung in Vanillinzucker. Bern. — Mitt. **16**, 19.
82. *Bodmer (Gustav)*. Über das Kohlensäure-Kohlenoxyd-Gleichgewicht und die Reaktionsfähigkeit verkokter Brennstoffe. Prom.-Arbeit T. H. Zürich (Prof. Schläpfer).
83. *Bom (Th. van der)*. Recherches sur la fluorescence de l'hématoporphyrine. Thèse. Fribourg (Prof. Dhéré).
84. *Bonifazi (G.)*. Le dosage de l'acide lactique dans le vin. Lausanne. Lab. cantonal. — Mitt. **17**, 9.
85. *Brunner (Max)*. Über hochpolymere organische Stoffe. Prom.-Arbeit T. H. Zürich (Prof. Staudinger).
86. *Capato (E.)*. Über Eudesmol und das Vetiveröl. Ringbildung bei Sesquiterpen. Prom.-Arbeit T. H. Zürich (Prof. Ruzicka).
87. *Chardonnens (Louis)*. Contribution à l'étude de la dinaphtanthracène-diquinone. Thèse. Fribourg (Prof. de Diesbach).
88. *Ephraïm (Fritz)*. Additionsverbindungen von Chlorwasserstoff und Metallsulfaten. Bern. Anorg. Lab. der Univ. — B. **59**, 790.
89. *Fischli (Albert)*. Über das Aufziehen einiger Woll- und Baumwollfarbstoffe. Diss. Basel (Prof. Ruggli).
90. *Fleischmann (C.)*. Chemie und Mikroskopie des Eiweisslarns. Zürich. — Pharm. Ztg. **71**, 592.
91. *Geiger (Ernst)*. Über die Konstitution der Hochpolymeren. Prom.-Arbeit T. H. Zürich (Prof. Staudinger).
92. *Gigon (Alfred)* und *Brauch (Wilhelm)*. Aufbau und Abbau der Kohlenhydrate im Organismus. Basel. Univ. — Zeitschr. exp. Medizin **49**, 688.
93. *Gisiger (Franz)*. Zur Wasserbestimmung durch Destillation. Basel. Lab. für angew. Ch. — Mitt. **17**, 14.
94. *Iselin (Ernst)*. Emulsionen und ihre Herstellung. Basel. Pharmakol. Inst. der Univ. — Pharm. Acta Helv. **1**, 45, 81.
95. *Karrer (P.)*. Beziehungen zwischen Feinbau und Enzymfestigkeit von Kunstseide. Zürich. — Melliands Textilber. **7**, 23.
96. *Kartaschoff (V.)*. Beitrag zur Färbetheorie der Acetatseide. Basel. — Melliands Textilber. **7**, 28.

97. Köhl (*Anton Friedrich*). Beitrag zur analytischen Bestimmung des Fluors. Prom.-Arbeit T. H. Zürich (Prof. Treadwell).
98. Odermatt (*Hermann*). Die Beeinflussung der Hefegärung des Zuckers durch Harnbestandteile und alkoholfreie Organextrakte. Diss. Basel (Prof. Gigon).
99. Ott (*E.*). Röntgenometrische Untersuchungen an hochpolymeren organischen Substanzen zum Zwecke einer Abgrenzung des Molekulargewichts derselben. Zürich. Phys. Inst. der Techn. Hochschule. — Physikal. Zeitschr. **27**, 174.
100. Ott (*E.*). Über die Molekulargrösse von Kautschuk und Guttapercha. Zürich. Physik. Inst. der Techn. Hochschule. — Naturwissenschaften **14**, 320.
101. Ott (*E.*). Neue gasanalytische Apparate. Zürich. — Gas- und Wasserfach **69**, 289.
102. Perret (*Jacques*). Über Oxymethylentetrahydronaphtyl- β -methylketon. Zwei neue primäre, optisch aktive Ketoalkohole. Diss. Basel (Prof. Rupe).
103. Pritzker (*J.*) und Jungkunz (*Rob.*). Beiträge zur Kenntnis des natürlichen und coffeinfreien Kaffees. Basel. — Z. Unters. **51**, 97.
104. Roesli (*A.*). Studien über die Entgasung und die Reaktionsfähigkeit verkokter Brennstoffe. Zürich. — Gas- und Wasserfach **68**, 120.
105. Rosenthaler (*L.*). Mikrochemische Reaktionen des Tutokains. Bern. — Pharm. Zentralhalle **67**, 177.
106. Rosenthaler (*L.*). Bemerkungen zu Flores Cinae. Bern. — Pharm. Zentralhalle **67**, 211.
107. Rosenthaler (*L.*). Chemische Charakterisierung von Drogen. Beiträge zur angewandten Drogenkunde. Bern. — Pharm. Acta Helv. **1**, 72.
108. Ruffly (*J.*). Recherche de la graisse de coco dans le beurre de cacao et le chocolat. Berne. Lab. du service féd. de l'hygiène publique. — Mitt. **17**, 15.
109. Sack (*H.*). Über die Dielektrizitätskonstante von Elektrolytlösungen. Zürich. — Physikal. Zeitschr. **27**, 206.
110. Sängler (*Raymund*). Zur Frage des elektrischen Momentes des Benzolmoleküls. Zürich. — Physikal. Zeitschr. **27**, 165.
111. Schläpfer (*P.*). Über Asphalt und Teer. Zürich. — Monats-Bull. schweiz. Gas- und Wasserfachm. **5**, 85, 124, 173, 364.
112. Staudinger (*H.*) und Bruson (*H. A.*). Über das Dicyclopentadien und weitere polymere Cyclopentadiene. Zürich. Chem. Inst. der Techn. Hochschule. — A. **447**, 97.
113. Staudinger (*H.*) und Bruson (*H. A.*). Über die Polymerisation des Cyclopentadiens. Zürich. Chem. Inst. der Techn. Hochschule. — A. **447**, 110.
114. Teves (*Marten Cornelis*). Das Absorptionsspektrum des Schwefeldampfes und einiger Schwefel-Verbindungen. Diss. Univ. Zürich (Prof. Henri).
115. Werder (*J.*). Zur Beurteilung von Abwasserfragen. Bern. Lab. des Gesundheitsamtes. — Techn. und Ind. **1926**, 62.

Mai.

116. Bacharach (*Eugen*). Untersuchungen über den sauren Geschmack. Bern. Physiol. Inst. — Zeitschr. Biol. **84**, 335.
117. Baur (*Emil*). Die durch Zinkoxyd sensibilisierte Photolyse von Methylenblau. Zürich. Physik.-chem. Inst. der Techn. Hochschule. — Z. physikal. Chem. **120**, 278.

118. *Berthoud (A.)*. Photochemische Sensibilisierung. Neuchâtel. — Z. physikal. Ch. **120**, 174.
119. *Blom (A. V.)*. Verbleiung durch Anstrich. Bern. — Z. angew. Ch. **39**, 555.
120. *Briner (E.)*, *Meiner (Ch.)* et *Rothen (A.)*. La décomposition du protoxyde d'azote aux températures élevées. Genève. Lab. de ch. techn. et théor. de l'Univ. — Helv. **9**, 409.
121. *Cloetta (M.)*. Die Darstellung und chemische Zusammensetzung der aktiven Substanzen aus den Digitalisblättern, ihre pharmakologischen und therapeutischen Eigenschaften. Zürich. Pharmakol. Inst. — Arch. exp. Pathol. **112**, 261.
122. *Fano (Hektor da)*. Umglycosidifizierung und Umesterung. Diss. Univ. Zürich (Prof. Karrer).
123. *Fichter (Fr.)* und *Humpert (Karl)*. Oxydationen mit Fluor II. Darstellung von Ammoniumpersulfat. Basel. Anstalt für anorg. Ch. — Helv. **9**, 467.
124. *Fichter (Fr.)* und *Humpert (Karl)*. Oxydationen mit Fluor III. Einwirkung von Fluor auf trockene Bisulfate und Sulfate; Nachweis der Fluorsulfonate. Basel. Anstalt für anorg. Ch. — Helv. **9**, 521.
125. *Fichter (Fr.)* und *Kern (Walter)*. Elektrochemische Oxydationen in der Purin-Gruppe. Basel. Anstalt für anorg. Ch. — Helv. **9**, 429.
126. *Georg (Alfred)* et *Pictet (Amé)*. Synthèse du gentiobiose. Genève. Lab. de ch. org. de l'Univ. — Helv. **9**, 444.
127. *Georg (Alfred)*. Sur l'isomaltose. Thèse. Genève (Prof. Pictet).
128. *Karrer (P.)*, *Gehrckens (K. A.)* und *Heuss (W.)*. Über die Konstitution und Konfiguration der Pulvinsäuren und Vulpinsäuren. Zürich. Chem. Inst. der Univ. — Helv. **9**, 446.
129. *Karrer (P.)* und *Takahashi (T.)*. Über Nicotone. Zürich. Chem. Inst. der Univ. — Helv. **9**, 458.
130. *Karrer (P.)* und *Widmer (Angela)*. Über einige Derivate des Dihydronicotins. Zürich. Chem. Inst. der Univ. — Helv. **9**, 461.
131. *Kartaschoff (Valentin)*. La teinture de la soie en acétate de cellulose. Thèse. Bâle (Prof. Bernoulli).
132. *Kehrmann (F.)* et *Poehl (Nicolas)*. Sur quelques dérivés de l'orthobenzoquinone. Lausanne. Lab. org. de l'Univ. — Helv. **9**, 485.
133. *Kehrmann (F.)* et *Rieder (Maurice)*. Sur quelques sels oxonium dérivés du benzo-pyrane. Lausanne. Lab. org. de l'Univ. — Helv. **9**, 491.
134. *Moser (Hans)*. Pufferstudien. Pufferungskapazität und biochemische Wirkung. Basel. Physiol.-chem. Anstalt der Univ. — Helv. **9**, 414.
135. *Müller (Wilhelm)*. Kreatininbestimmung in Bouillon-Präparaten. Bern. Lab. des Gesundheitsamtes. — Mitt. **17**, 45.
136. *Pritzker (J.)* und *Jungkunz (Rob.)*. Beiträge zur Untersuchung von Weinessig. Basel. — Mitt. **17**, 52.
137. *Rosenthaler (L.)*. Die jodometrische Bestimmung der Arsensäure. Bern. Pharmazeut. Inst. der Univ. — Z. anal. Ch. **68**, 232.
138. *Rosenthaler (L.)*. Das phytomikrochemische Praktikum. Bern. — Pharm. Zentralhalle **67**, 353.

139. *Ruffy (J.)*. Application de la méthode Gerber au dosage de la matière grasse du cacao et du chocolat. Berne. Lab. du service féd. de l'hygiène publique. — Mitt. **17**, 75.
140. *Ruffy (J.)*. Recherche de la graisse de coco dans le beurre de cacao et le chocolat. Berne. — Ann. chim. anal. **8**, 131.
141. *Ruzicka (L.)* und *Brugger (W.)*. Über die Gewinnung des Cyclononanons aus Sebacinsäure. Zürich. Chem. Institut der Techn. Hochschule, und Genf, Lab. der Firma M. Naef & Co. — Helv. **9**, 389.
142. *Ruzicka (L.)* und *Brugger (W.)*. Über die Ringerweiterung vom acht- zum neungliedrigen Kohlenstoffring. Zürich. Chem. Inst. der Techn. Hochschule, und Genf, Lab. der Firma M. Naef & Co. — Helv. **9**, 399.
143. *Ruzicka (L.)*, *Brugger (W.)*, *Pfeiffer (M.)*, *Schinz (H.)* und *Stoll (M.)*. Über die relative Bildungsleichtigkeit, die relative Beständigkeit und den räumlichen Bau der gesättigten Kohlenstoffringe. Genf. Chem. Lab. der Firma M. Naef & Co., und Zürich, Chem. Inst. der Techn. Hochschule — Helv. **9**, 499.
144. *Strub (Joseph)*. Spektrophotometrische Untersuchung einiger Blutfarbstoffe. Basel. Physikal. Anstalt. — Z. wissenschaftl. Photographie **24**, 97.
145. *Tambor (J.)*, *Plattner (Gottfried)* und *Zäch (Clemens)*. Zur Kenntnis des 1-Aceto-2-naphtols. Bern. Inst. für org. Ch. — Helv. **9**, 463.
146. *Treadwell (W. D.)* und *Köhl (A.)*. Ein Beitrag zur analytischen Bestimmung des Fluorions. Zürich. Chem.-anal. Lab. der Techn. Hochschule. — Helv. **9**, 470.
147. *Tschirch (A.)*. Nachweis und approximative Wertbestimmung des Mutterkorns. Bern. — Pharm. Acta Helv. **1**, 89.
148. *Ullmann (Fritz)*. Sur l'oxydation du 4-acétamino-1-naphtol. Genève. Lab. de ch. org. de l'Univ. — Helv. **9**, 442.
149. *Wetter (Carl Eugen)*. Über die verzuckernde Wirkung menschlicher und tierischer Blutsera sowie anderer Körperflüssigkeiten. Diss. Univ. Zürich (Dr. Herzfeld).
150. *Zetzsche (Fritz)* und *Nachmann (Marcel)*. Untersuchungen über organische Phosphorsäureverbindungen. Eine Eisenbestimmungsmethode. Bern. Inst. für org. Ch. — Helv. **9**, 420.
151. *Zingg (E.)*. Die Diffusion des Kohlenstoffs in das α -Eisen. Vallorbe. — Stahl und Eisen **46**, 776.
152. *Zwicky (F.)*. Zur Theorie der spezifischen Wärme von Lösungen. Zürich. — Physikal. Zeitschr. **27**, 271. A. P.
-

Bei der Redaktion eingelaufene Bücher:

Livres reçus par la Rédaction:

Chemical Reviews, Vol. III, number 1, April 1926; number 2, July 1926; published quarterly for the American chemical Society by The Williams and Wilkins Co., Baltimore, U.S.A.

Die elektrometrische (potentiometrische) Massanalyse, von Dr. *Erich Müller*, o. Prof.; IV. Aufl., Verl. v. Theodor Steinkopff, Dresden und Leipzig 1926 Geh. M. 12.—.

Über o,o'-Disulfosäuren der Stilben-, Tolan- und Desoxybenzoinreihe

(VI. Mitteilung über Acetylderivate¹⁾)

von Paul Ruggli und Eduard Peyer.

(13. IX. 26.)

Die vorliegende Arbeit schliesst an eine Untersuchung von *P. Ruggli* und *R. E. Meyer* über Stilben-o,o'-dicarbonsäure²⁾ an und beschäftigt sich mit analog gebauten o, o'-Disulfosäuren des Stilbens vom Typus I und den entsprechenden Tolanderivaten des Typus II.



Es wurde Halogen an die Stilbendoppelbindung angelagert und geprüft, wie sich die entstandenen Dichloride bzw. Dibromide bei Versuchen zur Abspaltung von Halogenwasserstoff verhalten. Es waren hierbei drei Fälle möglich: entweder konnten sich ringförmige Verbindungen bilden, was nach den bei der Stilben-dicarbonsäure gemachten Erfahrungen am wahrscheinlichsten war, oder es konnten Tolanderivate entstehen; endlich war auch Abspaltung von Halogen als solchem unter Rückbildung der Stilbenverbindungen möglich. Die Versuche zeigten, dass auch bei den Sulfosäuren eine grosse Neigung zur Bildung lactonartiger Ringe zwischen der Sulfogruppe und dem mittelständigen Halogen besteht. Doch ist die Neigung zum Ringschluss nicht so vorherrschend wie in der Carbonsäurereihe, überhaupt ist der Reaktionsverlauf oft ein anderer, sodass es möglich war, die Tolanverbindungen herzustellen und zu untersuchen.

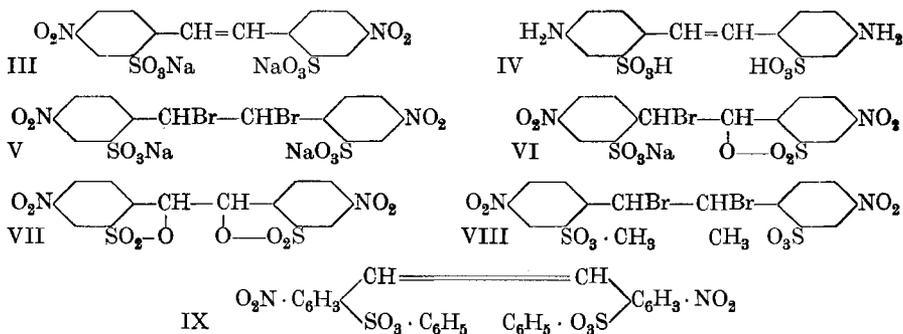
Die einfache Stilben-o, o'-disulfosäure (I) ist von *H. Stobbe* und *J. Mallison*³⁾ mit Rücksicht auf ihr (negatives) phototropes Verhalten erwähnt, aber ihre Darstellung noch nicht beschrieben worden. Sie wurde daher aus der bekannten p, p'-Diaminoverbindung (IV) durch Eliminierung der Aminogruppen mittels der Diazoreaktion dargestellt und in Form ihres Phenylesters analysiert. Für die meisten Versuche diente jedoch die bequemer zugängliche p, p'-Dinitro-o, o'-disulfosäure in Form ihres Dinatriumsalzes (Formel III), welches durch direkte Oxydation von p-Nitrotoluol-o-sulfosäure mit Hypochlorit technisch dargestellt wird und bekanntlich zur Gewinnung von Stilbenfarbstoffen dient.

¹⁾ Vorige Mitteilung *Helv.* **9**, 67 (1926).

²⁾ *Helv.* **5**, 28 (1922).

³⁾ *B.* **46**, 1234ff. (1913).

Lässt man auf dieses Dinatriumsalz (III) Brom einwirken, so scheiden sich an Stelle des erwarteten Dibromides (V) je nach den Bedingungen ringförmige Verbindungen ab, nämlich das Brom-monolacton (VI) und das schwerlösliche Dilacton (VII). Letzteres entsteht auch aus dem Brom-monolacton (VI) durch Kochen seiner wässrigen Lösung. Diese Reaktionen verlaufen aber nicht vollständig, wie das bei der analogen Dicarbonsäure annähernd der Fall ist, sondern die Mutterlaugen enthalten neben Natriumbromid noch beträchtliche Mengen weiterer Sulfosalze, deren Trennung und Reingewinnung wegen ihrer Leichtlöslichkeit auf Umwegen erfolgen musste. Als zweckmässig erwies sich die Überführung in ein schwerlösliches Kaliumsalz, das zwecks Identifizierung auf zwei Arten verestert wurde. Erhitzen mit Dimethylsulfat ergab den — auch auf anderm Wege¹⁾ erhaltenen — Dimethylester des Dibromids der Dinitro-stilben-disulfosäure (VIII), während durch Behandlung mit Kalilauge, Überführung in das Säurechlorid und Behandeln des letzteren mit Phenol der Diphenylester der Dinitro-stilben-disulfosäure (IX), also des Ausgangsmaterials, isoliert wurde.



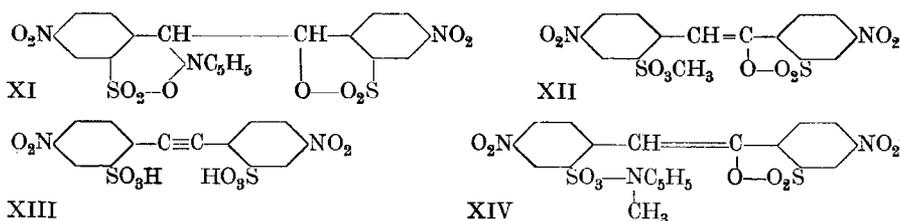
Im Dimethylester-dibromid (VIII) ist das zu erwartende Dibromid abgefangen worden, und es liegt nahe, das entsprechende Natriumsalz als Zwischenprodukt bei der Bildung von Mono- und Dilacton (VI und VII) anzunehmen. Doch erwies sich das später auf anderem Wege isolierte Alkalisalz des Stilbendibromids als kochbeständig in wässriger Lösung, im Gegensatz zu der analogen Verbindung der Carbonsäurereihe. Man kann hier an stereoisomere Dibromide von verschiedener Reaktionsfähigkeit denken²⁾. Die bei anderer Aufarbeitung in Form des Phenylesters isolierte Dinitro-stilben-disulfosäure ist in Anbetracht der flotten Bromaufnahme schwerlich als unangegriffenes Ausgangsmaterial zu erklären; vielmehr liess sich ihre Bildung unter gewissen Bedingungen aus dem Brom-monolacton (VI) nachweisen, wie weiter unten beschrieben wird³⁾.

Es mag auch darauf hingewiesen werden, dass die Aufarbeitung und Identifizierung der Reaktionsprodukte in der vorliegenden Arbeit insofern umständlich war, als die Sulfosalze wegen ihrer grossen Löslichkeit meist in die Ester übergeführt werden mussten. Diese wiederum waren infolge ihrer relativ hohen und oft nicht ganz scharfen Zersetzungs-

¹⁾ Durch Addition von Brom an den Dimethylester; vergl. weiter unten.

²⁾ Vergl. z. B. *P. Pfeiffer*, *B.* **45**, 1810 (1912); **48**, 1048 (1915).

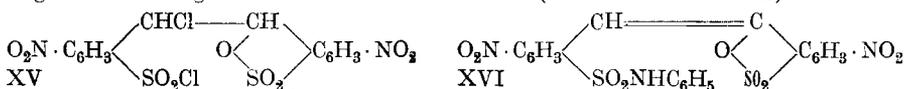
³⁾ Sie kann auch durch Abspaltung von freiem Brom aus dem Dibromid durch Einwirkung von Kalilauge entstanden sein.



Derselbe Monomethyl-ester (XII) konnte auch aus der später erhaltenen Dinitro-tolan-disulfosäure (XIII) durch Anlagerung der einen Sulfogruppe an die Acetylenbindung (beim Schmelzen oder beim Erhitzen mit Schwefelsäure) und nachfolgende Methylierung erhalten werden.

Weiter vermag dieser Monomethylester (XII) wieder eine Molekel Pyridin an die Sulfomethylgruppe anzulagern (XIV); die noch vorhandene Lactongruppe beteiligt sich, ähnlich wie beim Dilacton, nicht mehr an der Reaktion. Die Einlagerungsstelle des Pyridins konnte durch Behandlung mit Dimethylsulfat ermittelt werden, wobei der Monomethylester (XII) zurückgebildet wird; hinsichtlich genauerer Begründung sei auf die handschriftliche Dissertation *E. Peyer*¹⁾ verwiesen.

Über die Einwirkung von Chlor auf dinitro-stilben-disulfosaures Natrium kann kurz gesagt werden, dass sie qualitativ ähnlich wie die Bromierung verlief, indem sie ein Chlor-monolacton (analog der Formel VI) und das Dilacton (VII) ergab; doch entstand der letztere Körper hier nur in kleiner Menge. Aus dem Rückstand der Mutterlaugen wurde mit Phosphorpentachlorid ein Sulfochlorid erhalten, welchem wahrscheinlich die Formel XV zukommt, da es mit Anilin in das Sulfosäure-anilid XVI übergeht. Dieses löst sich in Alkali mit dunkelroter Farbe unter Aufspaltung des Lactonringes und Bildung eines chinoiden Isonitro-salzes (ähnlich der Formel X).



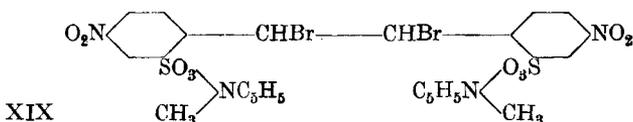
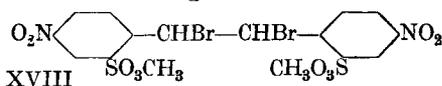
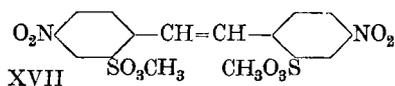
Um bei weiteren Arbeiten die Neigung zum Ringschluss zurückzudrängen, wurde nun die Bromierung der Ester der Dinitro-stilben-disulfosäure untersucht. Der bereits von *G. Green*²⁾ dargestellte Phenylester erwies sich aber als ungeeignet, da er Halogen nur schwierig aufnahm. Durch längere Behandlung mit Chlor in der Wärme oder mit Brom im Druckrohr konnten zwar Halogenderivate erhalten werden, doch liess die beobachtete Bromwasserstoffentwicklung auf teilweise Substitution, wahrscheinlich in der Phenolestergruppe, schliessen.

Um eine glattere Reaktion zu erzielen, gingen wir daher zum Dimethylester (XVII) über, für welchen sich nach zahlreichen Versuchen die Darstellung durch Erhitzen der Säure oder ihrer Salze mit einem grossen Überschuss von Dimethylsulfat³⁾ als zweckmässig erwies. Der Ester wurde durch Pyridin- und Phenylhydrazin-Additionsprodukte näher charakterisiert.

¹⁾ Seite 9. ²⁾ Soc. **85**, 1434 (1904).

³⁾ Vergl. *F. Ullmann*, A. **327**, 117 (1903).

Im Gegensatz zum Phenylester nahm der Dimethylester in Nitrobenzol bei 140° die berechnete Brommenge in wenigen Minuten auf und lieferte in sehr guter Ausbeute das Esterdibromid (XVIII). Kocht man dieses mit methylalkoholischem Kali, so findet infolge der geringen Löslichkeit nur langsame Einwirkung statt, die sich auf eine Verseifung der Estergruppen beschränkt. Pyridin, welches in ähnlichen Fällen ein Mol. Halogenwasserstoff (oder freies Brom) abzuspalten pflegt, gibt mit dem Esterdibromid unter Selbsterwärmung die schön krystallisierte wasserlösliche Dipyridinverbindung XIX. Lässt man auf diese Pyridinverbindung vier Mol. wässriges Kaliumhydroxyd einwirken, so scheidet sich zunächst das Dikaliumsalz des Dibromids ab; beim Erwärmen geht es wieder in Lösung, und man erhält schliesslich ein halogenfreies Dikaliumsalz. Letzteres, sowie sämtliche daraus hergestellten Derivate (Ester usw.) sind aber nicht Tolanverbindungen, sondern erwiesen sich bei genauem Vergleich als Stilbenderivate, woraus hervorgeht, dass bei der Alkalibehandlung — wenigstens in der Hauptsache — elementares Brom abgespalten wurde. Ähnliche Erfahrungen machten wir mit den entsprechenden Chlorverbindungen¹⁾. Die aus den Dichloriden erhaltenen halogenfreien Produkte unterschieden sich zwar in einigen Punkten von den Stilbenderivaten, dürften aber wohl höchstens Gemische von Stilben- und Tolanverbindungen sein.



Schliesslich gelang es auf einem allerdings unerwarteten Wege, die p,p'-Dinitro-tolan-o,o'-disulfosäure (XIII) zu erhalten, und zwar durch Behandlung des Brom-monolactons (VI) mit heisser Kalilauge.

Zuvor sollen indes noch einige andere Reaktionen des Brom-monolactons kurz skizziert werden, welche zwecks Aufklärung früher erwähnter Umwandlungen untersucht wurden:

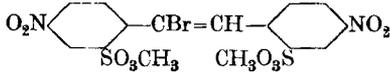
a) Einwirkung von heissem Wasser. Diese Reaktion wurde ausgeführt, um die geringe Ausbeute beim Übergang in Dilacton (VII) aufzuklären. Bei mehrstündigem Erwärmen der wässrigen Lösung auf 100° erhält man knapp die Hälfte der berechneten Menge Dilacton. Die übrige Substanz geht in eigentümlicher Reaktion in Dinitro-stilben-disulfosäure über (Erklärungsversuch Diss. E. Peyer, S. 23—24).

b) Einwirkung von heissem Nitrobenzol. Um zu prüfen, ob das Wasser bei der vorgenannten Reaktion eine Rolle spiele, wurde das Brom-monolacton in Nitrobenzol suspendiert langsam erwärmt. Bei 120—130° entwickelten sich Dämpfe von freiem Brom. Zugleich färbte sich die weisse Substanz gelb, entsprechend dem Übergang der einfachen Bindung in eine Doppelbindung. Isoliert wurden auch hier Dilacton (VII) und Dinitro-stilben-disulfosäure, welche letztere als Phenylester identifiziert wurde.

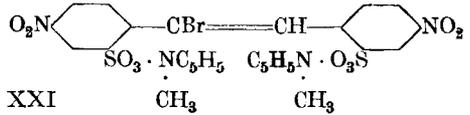
¹⁾ Handschriftliche Diss. E. Peyer, S. 19—21.

e) Einwirkung von Dimethylsulfat ergibt bei 150–160° keinen Ester, sondern Dilacton, welches durch Analyse und Überführung in die Pyridinverbindung identifiziert wurde.

d) Einwirkung von Pyridin führt zu einer Pyridin-Additionsverbindung, welche beim Erwärmen mit Dimethylsulfat in den Ester der Dinitro-bromstilben-disulfosäure (XX) übergeht, der als solcher wie auch in Form seiner Dipyridinverbindung (XXI) analysiert wurde.

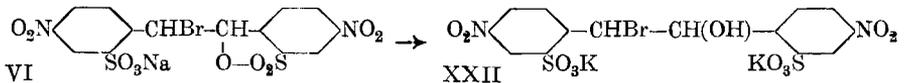


XX



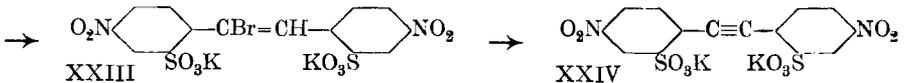
XXI

e) Einwirkung von Kalilauge. Wir erwarteten hier wie in früheren Fällen, dass nach Aufspaltung des Lactonringes die entstehende Mittelgruppe —CHBr·CH(OH)— unter Abspaltung von Bromwasserstoff die Desoxybenzoingruppe —CH=C(OH)— bzw. —CH₂·CO— ergeben würde. Statt dessen wurde aber die gesuchte Dinitro-tolan-disulfosäure in Form ihres Dikaliumsalzes erhalten. Dies weist darauf hin, dass nach Öffnung des Lactonringes die Mittelgruppe nicht zunächst Bromwasserstoff, sondern Wasser abgespalten hat (Formeln VI → XXII → XXIII), wie das bei sekundären Alkoholen der Stilbenreihe leicht eintritt. Das Monobromstilben-derivat (XXIII) geht dann bei weiterer Einwirkung des überschüssigen Alkalis unter Bromwasserstoff-abspaltung in dinitro-tolan-disulfosaures Kalium (XXIV) über, aus welchem die freie Dinitro-tolan-disulfosäure in gelben Blättchen gewonnen wird.



VI

XXII



XXIII

XXIV

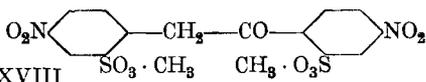
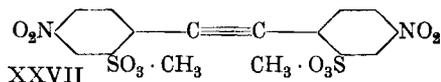
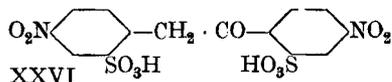
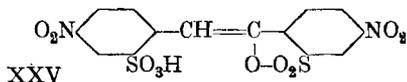
Vielleicht findet die Bildung des Bromstilbens (XXIII) auch durch direkte Umlagerung des Brom-monolactons (VI) statt, ohne die Zwischenstufe XXII zu durchlaufen. Jedenfalls gelang es, das Bromstilben in Form seines Dikaliumsalzes (XXIII) abzufangen, wenn man auf das Brom-monolacton nur eine Molekel Alkali einwirken liess.

Um die Konstitution der Dinitro-tolan-disulfosäure (XIII) zu beweisen, war der Nachweis erforderlich, dass sie verschieden ist von der Dinitro-stilben- und Dinitro-desoxybenzoin-disulfosäure, sowie dass keine Lactonsäure vorliegt. Letztere Möglichkeit wird dadurch ausgeschlossen, dass sie mit kalter, verdünnter Natronlauge zweibasisch titrierbar ist. Übrigens wurde die zugehörige isomere Lactonsäure (XXV) ebenfalls dargestellt und zeigte andere Eigenschaften.

Der Unterschied gegenüber der Stilbenverbindung geht aus folgenden Tatsachen hervor: Bei der beschriebenen Bildungsreaktion kann unter den genannten Bedingungen kein Stilben entstehen, zumal

die Verbindung XXIII als Zwischenprodukt auftritt; Verbindungen dieses Typus haben bisher stets zu Tolanderivaten geführt. Die Methylester der Stilben- und Tolanreihe zeigen eine Schmelzpunktsverschiedenheit von über 20°, die Methylester von 8°. Die Tolanderivate zeichnen sich durch grössere Löslichkeit aus. Sie sind in der Regel farbschwächer als die Stilbene; auf den genaueren Vergleich werden wir in einer späteren Mitteilung eingehen, da wir inzwischen bei der freien Dinitro-stilben-disulfosäure zwei Formen gefunden haben, deren Vergleich noch nicht abgeschlossen ist.

Beim Erhitzen lagert sich die Dinitro-tolan-disulfosäure in Spuren schon von 130° an, rasch dagegen beim Schmelzen (190—195°) in das Lacton der Enolform der Dinitro-desoxybenzoin-disulfosäure (XXV) um, welches mit methylalkoholischem Kali in das blauviolette Trikaliumsalz der Isonitroform der Dinitro-desoxybenzoin-disulfosäure (X) übergeht, welches bereits aus dem Dilacton (VII) durch Einwirkung von methylalkoholischem Kali erhalten worden war. Die genannte Lactonsäure wurde in Form ihres Methylesters (XII) analysiert; er erwies sich als identisch mit dem Ester, welcher durch aufeinanderfolgende Behandlung des Dilactons (VII) mit Pyridin und Dimethylsulfat erhalten werden konnte (vergleiche S. 932). Derselbe Ester (XII) bildet sich auch beim Erwärmen der Dinitro-tolan-disulfosäure mit Schwefelsäure und nachfolgender Veresterung der hierbei gebildeten Lactonsäure.



Der Unterschied der Dinitro-tolan-disulfosäure (XIII) gegenüber der um eine Molekel Wasser reicheren Dinitro-desoxybenzoin-disulfosäure (XXVI) liess sich durch Darstellung der letzteren aus ihrem violetten (Isonitro-)Trikaliumsalz (X) erkennen. Die beiden Säuren erweisen schon auf den ersten Blick ihre völlige Verschiedenheit, welche durch die optischen Befunde bestätigt wird. Die freien Säuren enthalten zwar Krystallwasser, aber die Ester (XXVII bzw. XXVIII) sind wasserfrei und geben bei der Mischprobe miteinander eine starke Schmelzpunktsdepression.

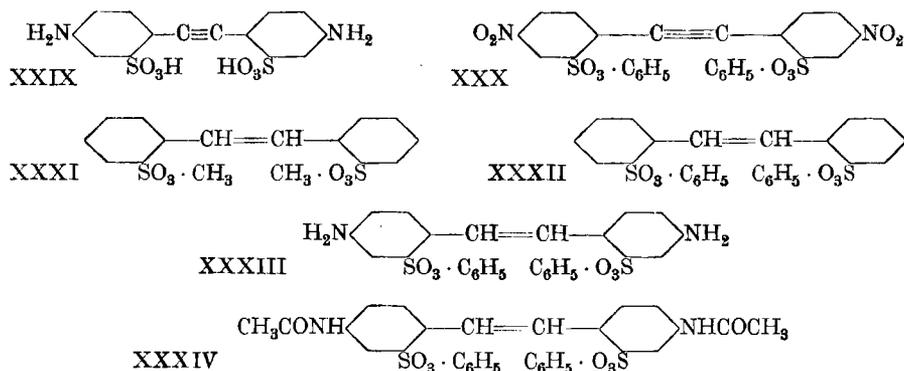
Durch Reduktion der Dinitro-tolan-disulfosäure entsteht die Diamino-tolan-disulfosäure (XXIX), welche ebenfalls wasserfrei krystallisiert, was am besten aus den Ergebnissen der Titration hervorgeht. Über das Verhalten der Diaminoverbindung als Farbstoffkomponente soll später berichtet werden.

Ein charakteristischer Unterschied liegt im Verhalten gegen Alkali. Die p, p'-Dinitro-desoxybenzoinderivate geben mit überschüssigem

Alkali (der Ester erst beim Erwärmen) eine intensive Violettfärbung, welche auf der Bildung von Isonitro-salzen des Typus X beruht. Die p,p'-Dinitro-tolan-disulfosäure, ihre Salze und Ester geben keine Spur einer Violettfärbung, da der zur Umlagerung in eine Isonitroform erforderliche Wasserstoff an der Mittelgruppe fehlt. Hat man aber die Dinitro-tolan-disulfosäure durch genügend starkes Erhitzen in die Lactonsäure XXV umgewandelt, so tritt nunmehr die Violettfärbung mit Alkali auf, weil diese Lactonsäure der (Enol-)Desoxybenzoingruppe angehört.

Die Dinitro-desoxybenzoin-disulfosäure ist minutenlang beständig gegen neutrales¹⁾, d. h. Magnesiumsulfat enthaltendes Permanganat, während dieses Reagens von der Stilben- und Tolanverbindung fast momentan entfärbt wird. Auch im Verhalten gegen Brom und katalytisch erregten Wasserstoff bestehen die erwarteten Unterschiede, auf welche in einer späteren Mitteilung eingegangen wird.

Behandelt man Dinitro-tolan-disulfosäure mit Phosphorpentachlorid, so erhält man ein Sulfochlorid, welches durch Behandeln mit Phenol in den entsprechenden Diphenylester (XXX) übergeht.



Zum Schlusse sei noch auf einige im Verlauf der Arbeit hergestellte Stilbenderivate hingewiesen, welche im experimentellen Teil beschrieben sind; es sind dies der Dimethylester (XXXI) und Diphenylester (XXXII) der unsubstituierten Stilben-o, o'-disulfosäure, der Diamino-stilben-disulfosäure-diphenylester²⁾ (XXXIII) und der Diacetamino-stilben-disulfosäure-diphenylester (XXXIV).

Den Direktionen der *Gesellschaft für Chemische Industrie* und der Firma *J. R. Geigy* in Basel sprechen wir für die freundliche Überlassung grösserer Mengen Ausgangsmaterial unseren verbindlichsten Dank aus.

¹⁾ Alkalisches Permanganat ist ungeeignet, weil schon das Alkali mit Dinitro-desoxybenzoin-disulfosäure die erwähnte violettrote Färbung hervorruft (Isonitrosalz), welche natürlich nicht verschwindet.

²⁾ Die freie Diamino-stilben-disulfosäure ist technisches Produkt.

Experimentelles.

Einwirkung von Brom auf p, p'-Dinitro-stilben-o; o'-disulfosaures Natrium: Dilacton (Formel VII) und Brom-monolacton (Formel VI).

Das Ausgangsmaterial haben wir teils nach dem D. R. P. 106961¹⁾ dargestellt, teils wurde es uns von der Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel freundlichst zur Verfügung gestellt.

Dilacton (VII): 60 gr Dinatriumsalz werden in 1 Liter warmem Wasser gelöst und nach Erkalten mit 20 gr Brom versetzt, das beim Umschwenken bald aufgenommen wird. Nach Stehen über Nacht wird ohne Rücksicht auf den ausgeschiedenen Niederschlag von Brom-monolacton drei bis vier Stunden im siedenden Wasserbad erwärmt, worauf der Niederschlag aus reinem Dilacton besteht, welches abgesaugt und mit Wasser gewaschen wird. Die Ausbeute beträgt 11 gr = 20% d. Th.

Das Dilacton ist in Wasser fast unlöslich; auch in organischen Lösungsmitteln ist es schwer löslich. Aus kochendem Eisessig wird es in farblosen Kryställchen erhalten; Zersetzungspunkt etwa 290° (rasch erhitzt, vorher Dunkelfärbung). Auch heisse konz. Salpetersäure löst die Substanz; beim Verdünnen mit Wasser krystallisiert sie unverändert aus.

0,9762 gr Subst. gaben 21,7 cm³ N₂ (17°, 745 mm)

0,1917 gr Subst. gaben 0,2073 gr BaSO₄

C₁₄H₈O₁₀N₂S₂ Ber. N 6,54 S 14,97%

Gef. „ 6,53 „ 14,85%

Brom-monolacton (Formel VI). Dasselbe wird auf ähnliche Weise, aber in konzentrierterer Lösung und bei einer 60° nicht übersteigenden Temperatur gewonnen. 30 gr dinitro-stilben-disulfosaures Natrium werden in 150 cm³ heissem Wasser gelöst und nach Erkalten auf 55—58° auf einmal mit 12,25 gr Brom versetzt. Bei kräftigem Umschwenken wird das Brom in wenigen Minuten aufgenommen; es scheiden sich verfilzte Nadeln aus, welche nach Kühlen mit Eis abgesaugt, mit Alkohol gewaschen und im Vakuum bei Zimmertemperatur getrocknet werden. Ausbeute 20 gr.

Das Brom-monolacton (Mono-natriumsalz) ist im Gegensatz zum Dilacton wasserlöslich; es kann aus Wasser von 60° rasch umkrystallisiert werden. Zersetzungspunkt 234—237° bei raschem Erhitzen.

0,2696 gr Subst. gaben 0,0973 gr AgBr

0,2289 gr Subst. gaben 0,0285 gr Na₂SO₄

C₁₄H₈O₁₀N₂BrS₂Na Ber. Br 15,05 Na 4,33%

Gef. „ 15,36 „ 4,03%

Erhitzt man die Lösung des Brom-monolactons über 65°, so scheidet sich das Dilacton aus. Da hierbei aus 15 gr Brom-monolacton 6,2 gr Dilacton erhalten werden, ist die Isolierung des Brom-monolactons auch bei der Darstellung von Dilacton zweckmässig.

¹⁾ Frdl. 5, 54.

Andere Umsetzungen des Brom-monolactons werden weiter unten beschrieben.

Die nach Abfiltrieren der oben genannten Lactone verbleibenden Mutterlaugen enthielten noch wesentliche Mengen von Sulfosalzen, die nach Prüfung verschiedener Methoden folgendermassen aufgearbeitet wurden: Nach weitgehendem Eindampfen wurde mit Kaliumacetat ein relativ schwerer lösliches Kaliumsalz gefällt, welches aus Wasser umkrystallisiert werden konnte. Nach Erwärmen mit Dimethylsulfat auf 150—160° fielen beim Erkalten Krystalle aus, die mit Alkohol gewaschen und wiederholt aus Acetylen-tetrachlorid umkrystallisiert, zwischen 240 und 244° unter Zersetzung schmolzen und nach Analyse und Mischprobe mit dem später zu beschreibenden Dibromid des Dinitro-stilben-disulfosäure-dimethylesters identisch waren (Formel VIII).

0,2076 gr Subst. gaben 8,30 cm³ N₂ (10,5°, 735 mm)

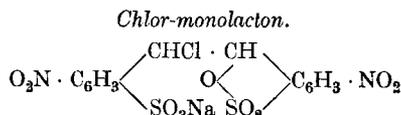
0,2407 gr Subst. gaben 0,1416 gr AgBr

C₁₆H₁₄O₁₀N₂S₂Br₂ Ber. N 4,53 Br 25,86%
Gef. „ 4,60 „ 25,29%

Auch die Di-pyridin-verbindungen dieser Ester waren nach Schmelzpunkt und Analyse identisch.

Ein anderes Mal wurde die eingedampfte Mutterlauge mit 50-proz. Kalilauge gefällt, mit Phosphorpentachlorid in ein Sulfochlorid übergeführt und dieses mit Phenol verestert, wobei der Phenylester der (trans-)Dinitro-stilben-disulfosäure erhalten wurde.

Einwirkung von Chlor auf dinitro-stilben-disulfosaures Natrium: Chlor-monolacton und Dilacton.



5 gr dinitro-stilben-disulfosaures Natrium wurden in 20 cm³ warmem Wasser gelöst, und nach Erkalten auf 55—58° wurde etwa 15 Minuten lang Chlor eingeleitet. Beim Stehen fielen farblose verfilzte Krystalle aus, welche abgesaugt, mit Alkohol gewaschen und im Vakuum getrocknet wurden. Die Substanz ist etwas leichter löslich als die entsprechende Bromverbindung.

C₁₄H₈O₁₀N₂S₂ClNa Ber. S 13,17 Cl 7,29 Na 4,72%
Gef. „ 12,99 „ 7,17 „ 4,25%

Beim Behandeln mit überschüssiger Kalilauge geht das Chlor-monolacton in ein gelbes Salz, offenbar das Kaliumsalz der Dinitro-tolan-disulfosäure, über.

Bei einem andern Chlorierungsversuch wurden 24 gr dinitro-stilben-disulfosaures Natrium in 250 cm³ heissem Wasser eine Stunde chloriert und weitere zwei Stunden auf dem Wasserbad erwärmt, wobei nur 0,5 gr Dilacton (VII) ausfielen, welche mit dem beim Bromierungsversuch erhaltenen Produkt identisch waren.

Halogenierung des Dinitro-stilben-disulfosäure-diphenylesters.

Der Diphenylester wurde aus dem Natriumsalz über das Sulfochlorid und durch Behandlung des letzteren mit Phenol nach Green¹⁾

¹⁾ Soc. 85, 1434 (1904).

dargestellt. Die als Hauptprodukt entstehende Transform nahm in heissem Eisessig keine merklichen Mengen Brom auf. Von den zahlreichen Halogenierungsversuchen (vergl. Diss. *Ed. Peyer*) soll nur eine Chlorierung hier wiedergegeben werden.

4 gr Diphenylester wurden in 40 cm³ Acetylen-tetrachlorid heiss gelöst und während 6 Stunden auf dem siedenden Wasserbad trockenes Chlorgas eingeleitet. Nach Erkalten und Versetzen mit dem gleichen Volum Äther fiel das Reaktionsprodukt als hellgelbes Krystallpulver aus, welches nach dem Umkrystallisieren aus Eisessig bei 220° schmolz.

0,2190 gr Subst.	gaben 8,9 cm ³ N ₂ (21°, 749 mm)		
0,1537 gr Subst.	gaben 0,1096 gr BaSO ₄		
0,2129 gr Subst.	gaben 0,0976 gr AgCl		
C ₂₆ H ₁₈ O ₁₀ N ₂ S ₂ Cl ₂	Ber. N 4,29	S 9,81	Cl 10,85%
	Gef. „ 4,53	„ 9,80	„ 11,34%

Ob das Chlor in der Mittelgruppe oder in den Phenolkernen steht, wurde nicht bewiesen, da sich inzwischen der Methylester als geeigneteres Untersuchungsobjekt erwiesen hatte.

p,p'-Dinitro-stilben-o,o'-disulfosäure-dimethylester (Formel XVII).

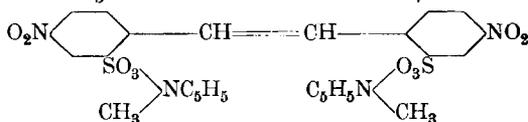
30 gr dinitro-stilben-disulfosaures Natrium werden mit 80 cm³ Dimethylsulfat während zwei Stunden auf 150—160° erhitzt. Indem das Salz in Lösung geht, scheidet sich allmählich der Dimethylester ab. Man lässt über Nacht stehen, saugt ab, wäscht mit Alkohol und digeriert kurz mit heissem Wasser, um Salze zu lösen. Nach nochmaligem Auswaschen mit Alkohol beträgt die Ausbeute etwa 95% d. Th.

Für präparative Zwecke ist das Produkt genügend rein; zur Analyse wurde es mehrfach durch Eintragen in siedendes Acetylen-tetrachlorid, Filtrieren und rasches Abkühlen umkrystallisiert. Der Zersetzungspunkt liegt scharf, aber nicht ganz konstant bei Temperaturen zwischen 249 und 257°.

4,048 mgr Subst.	gaben 6,185 mgr CO ₂ und 1,05 mgr H ₂ O			
0,1687 gr Subst.	gaben 9,05 cm ³ N ₂ (13°, 728 mm)			
0,2321 gr Subst.	gaben 0,2397 gr BaSO ₄			
C ₁₆ H ₁₄ O ₁₀ N ₂ S ₂	Ber. C 41,91	H 3,08	N 6,11	S 13,99%
	Gef. „ 41,68	„ 2,90	„ 6,04	„ 14,12%

Der Ester ist in den gebräuchlichen Lösungsmitteln schwerlöslich, leichter in Nitrobenzol, wird aber davon in der Hitze unter Schwärzung teilweise zersetzt. Mit Pyridin oder Phenylhydrazin geht er in die folgenden Verbindungen über.

Dipyridin-verbinding des Dinitro-stilben-disulfosäure-dimethylesters.



10 gr Dinitro-stilben-disulfosäure-dimethylester werden mit 10 cm³ Pyridin verrührt, wobei von selbst eine lebhaftere Reaktion einsetzt.

Der entstandene dicke Krystallbrei wird durch Aufkochen mit 350 cm³ Alkohol gelöst. Aus der filtrierten Lösung krystallisieren beim Erkalten 10 gr lange spiessige Nadeln aus, welche nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol (ca. 30 cm³ auf 1 gr) als rein gelbe Krystalle vom Smp. 259—261^o erhalten werden.

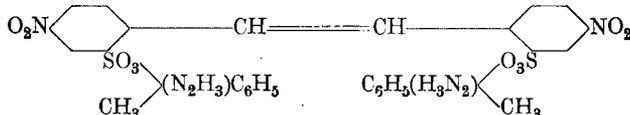
0,1543 gr Subst. gaben 12,45 cm³ N₂ (13^o, 732 mm)

0,1862 gr Subst. gaben 0,1437 gr BaSO₄

C₂₆H₂₄O₁₀N₄S₂ Ber. N 9,09 S 10,40%
Gef. „ 9,14 „ 10,60%

Die Substanz ist leicht löslich in Wasser. Wird die wässrige, nicht zu verdünnte Lösung mit Natron- oder Kalilauge versetzt, so krystallisieren die entsprechenden Salze der Dinitro-stilben-disulfosäure aus. Beim Erwärmen mit Dimethylsulfat wird der Dimethylester zurückgebildet.

Phenylhydrazin-verbinding des Dinitro-stilben-disulfosäure-dimethylesters.



5 gr Ester werden mit 8,5 gr Phenylhydrazin langsam bis zum Eintritt der Reaktion erwärmt. Der entstehende Krystallbrei wird in Alkohol gelöst, und die beim Erkalten ausfallenden Nadelchen werden noch mehrmals aus dem gleichen Lösungsmittel umkrystallisiert.

0,2058 gr Subst. gaben 22,9 cm³ N₂ (13,5^o, 729 mm)

C₂₈H₃₀O₁₀N₆S₂ Ber. N 12,46%

Gef. „ 12,51%

Die gelbe Substanz ist in heissem Wasser und Alkohol ziemlich leicht löslich.

Dibromid des Dinitro-stilben-disulfosäure-dimethylesters (Formel XVIII).

10 gr Dimethylester werden mit 40 cm³ Nitrobenzol auf 150—160^o erhitzt und innerhalb zehn Minuten 2,5 bis 3 cm³ Brom zugetropft, wobei der anfänglich noch ungelöste Anteil des Esters in Lösung geht. Beim Erkalten krystallisiert das Dibromid als schwach gelbes sandiges Pulver aus, das zur Analyse wiederholt aus Acetylen-tetrachlorid und Nitrobenzol umkrystallisiert wurde. Die Ausbeute beträgt etwa 10 gr.

0,2568 gr Subst. gaben 10,25 cm³ N₂ (16^o, 747 mm)

0,2060 gr Subst. gaben 0,1540 gr BaSO₄

0,2270 gr Subst. gaben 0,1688 gr BaSO₄

0,2000 gr Subst. gaben 0,1209 gr AgBr

C₁₈H₁₄O₁₀N₂S₂Br₂ Ber. N 4,53 S 10,37 Br 25,86%

Gef. „ 4,55 „ 10,27; 10,21 „ 25,73%

Der Zersetzungspunkt liegt bei 245—250^o; vorher tritt Sintern und Bräunung ein. Beim Erwärmen mit methylalkoholischem Kali erhält man ein wasserlösliches bromhaltiges Salz neben unverändertem Ester. Beim Erwärmen des Salzes mit Dimethylsulfat wird wieder der Dibromid-ester zurückerhalten.

Pyridinverbindung des Dinitro-stilben-disulfosäure-dimethylester-dibromids
(Formel XIX).

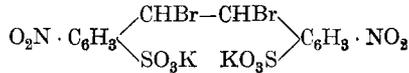
Das Ester-dibromid wird mit der anderthalbfachen Menge reinen Pyridins verrührt, wobei unter Selbsterwärmung Reaktion eintritt. Nach dem Erkalten wird das Reaktionsprodukt durch Absaugen vom überschüssigen Pyridin getrennt, mit Alkohol gewaschen und aus heissem Wasser umkrystallisiert. Die Ausbeute entspricht dem Gewicht des Ausgangsmaterials. Beim Erhitzen der schwach gelben Krystalle tritt bei 198° Sintern und stärkere Gelbfärbung auf; der Schmelzpunkt wurde scharf, aber nicht ganz gleichmässig zwischen 203° und 214° beobachtet (meist 207°).

0,1788 gr Subst. gaben 11,4 cm³ N₂ (12°, 739 mm)
0,2393 gr Subst. gaben 15,4 cm³ N₂ (13°, 739 mm)
0,1414 gr Subst. gaben 0,0869 gr BaSO₄
0,2000 gr Subst. gaben 0,0975 gr AgBr

C₁₆H₁₄O₁₀N₂S₂Br₂ + 2C₅H₅N Ber. N 7,22 S 8,26 Br 20,59%
Gef. „ 7,33; 7,36 „ 8,44 „ 20,75%

Erhitzen mit Dimethylsulfat liefert den Dimethylester des Dibromids zurück. Kurzes Erwärmen mit Chlorsulfonsäure auf 110° ergab ein Sulfochlorid, aus welchem ein nicht näher untersuchtes Anilid vom Smp. 255° erhalten wurde.

Einwirkung von Kali auf die Pyridinverbindung des Ester-dibromids; Dikaliumsalz des Dibromids der Dinitro-stilben-disulfosäure



10 gr Pyridinderivat (voriges Präparat) werden in 100 cm³ Wasser gelöst und bei Zimmertemperatur eine Lösung von 1,66 gr Ätzkali (= etwas über **zwei Mol.**) in 50 cm³ Wasser zugegeben. Augenblicklich beginnt die Ausscheidung des fast farblosen, prächtig krystallisierten Dikaliumsalzes, welche durch Eiskühlung vervollständigt wird. Nach dem Absaugen werden die Krystalle aus Wasser in Gegenwart von Tierkohle unkrystallisiert.

0,7320 gr Subst. gaben 27,5 cm³ N₂ (15°, 743 mm)
0,2103 gr Subst. gaben 0,1184 gr AgBr
0,1917 gr Subst. gaben 0,0511 gr K₂SO₄
C₁₄H₈O₁₀N₂S₂Br₂K₂ Ber. N 4,21 Br 23,99 K 11,74%
Gef. „ 4,29 „ 23,96 „ 11,96%

Das Salz ist in kaltem Wasser ziemlich schwer löslich. Bei mehrstündigem Erwärmen auf dem Wasserbad wurde keine Trübung (Dilacton) beobachtet; auch die Abwesenheit von Brom-ionen zeigte, dass die erwartete Abspaltung von Kaliumbromid nicht einmal in Spuren erfolgt war.

Versuch mit 4 Mol. Kali: Lässt man bei dem soeben beschriebenen Versuch anstatt zwei Mol. vier Mol. Ätzkali auf die Pyridinverbindung wirken, so fällt zunächst in der Kälte wieder das erwähnte Dikaliumsalz aus, das beim Erwärmen auf 70° wieder in Lösung geht. Bei weiterem Erwärmen auf 90° wird die Lösung rötlichbraun und reagiert neutral. Beim Erkalten scheiden sich hellbraune Blättchen eines Dikaliumsalzes ab, das aus Wasser umkrystallisiert wird.

Das Produkt war halogenfrei und ungesättigt. Nach seinem Kaliumgehalt (gef. 15,20% K) konnte es sich von der Dinitro-stilben- oder -tolan-disulfosäure (K-gehalt 15,44 bzw. 15,50%) ableiten. Es wurde weiterhin in das in gelben Nadeln krystallisierende Silbersalz übergeführt (gef. Ag 33,15%; ber. 33,50 bzw. 33,61%). Da weitere

Analysen keine Entscheidung zwischen einer Stilben- und Tolanverbindung bringen konnten, wurde versucht, charakteristischere Derivate zum Vergleich aus dem Kaliumsalz zu erhalten:

a) Einwirkung von Brom auf die wässrige Lösung bei 45° gab farblose Nadeln, deren Kaliumbestimmung auf das Monokaliumsalz des Brom-monolactons (analog Formel VI) stimmte.

b) Überführung in den Diphenylester (über das Sulfochlorid) und den Dimethylester (mit Dimethylsulfat) sowie dessen Pyridinverbindung ergab Substanzen, welche sich nach Schmelzpunkt und Mischprobe nicht von den Derivaten der Dinitro-stilben-disulfosäure unterschieden, so dass die Einwirkung des Kalis offenbar in einer Abspaltung von elementarem Brom besteht.

Dichlorid des Dinitro-stilben-disulfosäure-dimethylesters
(analog Formel XVIII).

10 gr Dimethylester werden mit 40 cm³ Nitrobenzol zum gelinden Sieden erhitzt, wobei die Hauptmenge in Lösung geht. Darauf wird der Kolben in ein Ölbad von 170—180° getaucht und ein lebhafter Chlorstrom hindurchgeleitet. Das Einleitungsrohr muss am Ende erweitert sein, um ein Verstopfen zu verhüten. Nach 2½ bis 3 Stunden ist die Lösung klar geworden; beim Abkühlen scheidet sich das Dichlorid aus und wird nach dem Absaugen durch Waschen mit Alkohol und Äther vom anhaftenden Nitrobenzol befreit. Zur Analyse wurde das Produkt mehrmals aus Acetylentetrachlorid umkrystallisiert und dabei in gelblichen Kryställchen vom Zersetzungspunkt 252° erhalten.

0,1874 gr Subst. gaben 8,7 cm³ N₂ (15°, 743 mm)

0,1804 gr Subst. gaben 0,1586 gr BaSO₄

0,1558 gr Subst. gaben 0,0848 gr AgCl

C ₁₆ H ₁₄ O ₁₀ N ₂ S ₂ Cl ₂	Ber. N 5,29	S 12,12	Cl 13,40%
	Gef. „ 5,29	„ 12,07	„ 13,46%

Bei den ersten Chlorierungsversuchen erhielten wir bisweilen an Stelle des Esterdichlorids teilweise oder ganz wasserlösliche Verbindungen. Es zeigte sich, dass dies einem Verseifungsprozess zuzuschreiben ist, welchen man durch sorgfältige Trocknung der Materialien vermeiden kann. Zum Trocknen des Esters genügt zweistündiges Erwärmen auf dem Wasserbad und Erkalten im Exsikkator.

Das Ester-dichlorid ist leicht löslich in heissem Nitrobenzol, weniger leicht in Acetylentetrachlorid.

Pyridinverbindung des Dinitro-stilben-disulfosäure-dimethylesterdichlorides.

2 gr Ester-dichlorid werden mit 5 cm³ Pyridin verrührt und nach Eintritt der spontanen Reaktion noch 15 Minuten auf dem Wasserbad erwärmt. Die erkaltete Masse wird abgesaugt und mehrmals aus Alkohol umkrystallisiert. Sie bildet blassgelbe Nadeln, welche zwischen 247 und 250° schmelzen.

0,3822 gr Subst. gaben 27,6 cm³ N₂ (11°, 743 mm)

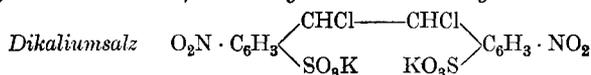
0,1820 gr Subst. gaben 0,1305 gr BaSO₄

0,2105 gr Subst. gaben 0,0884 gr AgCl

C ₂₆ H ₂₄ O ₁₀ N ₄ S ₂ Cl ₂	Ber. N 8,15	S 9,33	Cl 10,32%
(C ₁₆ H ₁₄ O ₁₀ N ₂ S ₂ Cl ₂ + 2C ₅ H ₅ N)	Gef. „ 8,37	„ 9,85	„ 10,39%

Die Substanz ist leicht löslich in Wasser und wird schon durch kaltes Alkali in die entsprechenden Alkalisalze der Dichlorid-disulfosäure übergeführt.

Einwirkung von Kali auf die Pyridinverbindung des Ester-dichlorids.



2 gr Pyridinderivat wurden in 10 cm³ warmem Wasser gelöst und nach Erkalten mit 0,33 gr Ätzkali (zwei Mol.) in 10 cm³ Wasser versetzt. Das ausfallende fast farblose Salz wurde aus heissem Wasser umkrystallisiert.

0,2127 gr Subst. gaben 0,1762 gr BaSO₄

0,1384 gr Subst. gaben 0,0697 gr AgCl

C₁₄H₈O₁₀N₂S₂Cl₂K₂ Ber. S 11,10 Cl 12,28%

Gef. „ 11,38 „ 12,46%

Verwendet man vier Mol. Ätzkali und erwärmt einige Minuten auf 90° bis zur neutralen Reaktion, so fällt beim Erkalten ein halogenfreies ungesättigtes Dikaliumsalz aus, das durch Umkrystallisieren aus Wasser in gelben schimmernden Blättchen erhalten wird. Es könnte nach seiner Bildung dinitro-tolan-disulfosaures Kalium sein, zeigt auch grössere Lichtempfindlichkeit (Farbvertiefung) als die Stilbenverbindung; doch sind die Unterschiede in den Schmelzpunkten der folgenden Derivate so gering gegenüber denen der reinen Stilbenderivate, dass es sich wahrscheinlich um Gemische von Stilben- und Tolanverbindungen handelt, indem das Chlor teilweise als solches, teilweise als Chlorwasserstoff abgespalten wurde.

a) Phenylester: Erwärmen des Kaliumsalzes mit Chlorsulfonsäure auf 90—95°, Eintragen in Eiswasser und Umsatz des Sulfochlorids mit Phenol (bei 60° in Gegenwart von Pyridin und etwas konz. Kalilauge) gab einen Phenylester vom Smp. 192,5 bis 193°. Dass derselbe mit Dinitro-stilben-disulfosäure-diphenylester (Smp. 192,5 bis 193°) keine Depression gab, ist bekanntlich in der Stilben-Tolan-Reihe nicht bezeichnend (Mischkrystallbildung).

b) Der mit Dimethylsulfat erhaltene Methylester schmolz bei 240—241° (Zersetzung); reiner Dinitro-stilben-disulfosäure-dimethylester zersetzt sich etwas wechselnd zwischen 249 und 257°.

c) Das mit Brom in Nitrobenzol bei 140—150° erhaltene Dibromid des Dimethylesters schmolz nach Umkrystallisieren aus Acetylen-tetrachlorid bei 238°, die reine Stilbenverbindung bei 245—250°, die Mischprobe bei 239°.

d) Die Pyridinverbindung dieses Ester-dibromids zersetzte sich bei 223° (vorher Sintern), die reine Stilbenverbindung bei ca. 207°, Mischprobe 210—211°.

Im folgenden werden die Umsetzungen des am Anfang des exp. Teiles beschriebenen Brom-monolactons (Formel VI) ausgeführt.

Dimethylester der p, p'-Dinitro-μ-bromstilben-o, o'-disulfosäure (Formel XX).

5 gr Brom-monolacton (Formel VI) wurden mit 5 cm³ Pyridin unter andauerndem Rühren erwärmt und nach eingetretener Reaktion noch 15 Minuten auf dem Wasserbad stehen gelassen. Nach Verdünnen mit Aceton wurden 4 gr eines schwachgelben Salzes erhalten, das mit 60 cm³ Dimethylsulfat auf 170—180° erwärmt wurde. Nach Erkalten wurde der Ester mit Alkohol ausgefällt und aus Acetylen-tetrachlorid umkrystallisiert. Er bildet blassgelbe Krystalle, welche, aus heissem Chloroform und Aceton mit Alkohol gefällt, den Smp. 204° zeigen.

0,1171 gr Subst. gaben 5,35 cm³ N₂ (14°, 748 mm)

0,1130 gr Subst. gaben 0,0987 gr BaSO₄

0,1509 gr Subst. gaben 0,0506 gr AgBr

C₁₆H₁₃O₁₀N₂S₂Br Ber. N 5,22 S 11,93 Br 14,88%

Gef. „ 5,26 „ 12,00 „ 14,26%

Wasser gelöst und wieder mit Säure gefällt. Alsdann ist sie aschefrei, wird aber zur Sicherheit nochmals aus ganz wenig Wasser umgefällt. Bei langsamem Erkalten krystallisiert sie in gelben flachen Nadeln, bei raschem Abkühlen meist in Blättchen. Sie ist spielend leicht löslich in kaltem Wasser und Alkohol.

Im Vakuum über Ätzkalk und Schwefelsäure aufbewahrt, ist sie völlig halogenfrei. Am Licht nimmt sie oberflächlich eine dunklere (mehr olivbraune) Farbe an. Ein 12 Tage im Exsikkator aufbewahrtes Präparat war hygroskopisch und zeigte die Zusammensetzung eines Pentahydrats.

20,370 mgr Subst. gaben 24,880 mgr CO₂ und 6,710 mgr H₂O

6,060 mgr Subst. gaben 0,325 cm³ N₂ (19°, 722 mm)

22,560 mgr Subst. gaben 20,690 mgr BaSO₄

C ₁₄ H ₈ O ₁₀ N ₂ S ₂ + 5H ₂ O	Ber. C	32,43	H	3,47	N	5,41	S	12,35%
	Gef. „	32,74	„	3,62	„	5,96	„	12,60%

Ein bei 110—120° getrocknetes Präparat enthielt 2 Molekeln Krystallwasser:

0,1468 gr Subst. gaben 8,02 cm³ N₂ (13°, 735 mm)

0,2553 gr Subst. gaben 0,2587 gr BaSO₄

0,3100 gr Subst. gaben 0,3122 gr BaSO₄

C₁₄H₈O₁₀N₂S₂ + 2H₂O Ber. N 6,03 S 13,81%

Gef. „ 6,21 „ 13,83; 13,92%

0,3886 gr Subst. brauchten zur Neutralisation 16,73 cm³ 0,1-n. NaOH (ber. 16,74 cm³).

0,3055 gr Subst. verbrauchten 13,20 cm³ 0,1-n. NaOH (ber. 13,16 cm³).

Mit Alkali gibt die Säure keine Farbreaktion (Unterschied von der Dinitro-desoxybenzoin-disulfosäure). Permanganat-Soda wird fast momentan entfärbt. Will man auch hier den Unterschied gegenüber der Desoxybenzoinverbindung erkennen, so muss man — wegen der mit Alkali eintretenden Färbung der Desoxybenzoinverbindung — mit neutralem, d. h. magnesiumsulfat-haltigem Permanganat arbeiten. Beim Tolerivat tritt fast momentan, beim Desoxybenzoinderivat nach etwa 2 Min. Entfärbung ein.

Beim Erhitzen über 120° beginnt die Dinitro-tolan-disulfosäure sich spurenweise in das isomere Lacton der Dinitro-desoxybenzoin-disulfosäure (nächstes Präparat) umzulagern, kenntlich an der nachher zu beobachtenden Violettrotfärbung mit Alkali. Rasch tritt diese Umlagerung bei vorsichtigem Erwärmen auf den Schmelzpunkt (190—195°) ein. Bringt man die Säure in ein auf 140—150° angeheiztes Bad, so können Schmelzen und Umlagerung bisweilen schon bei dieser Temperatur eintreten.

Lacton der Enolform der Dinitro-desoxybenzoin-disulfosäure und sein Methylester (Formeln XXV und XII).

a) 5 gr auf dem Wasserbad getrocknete Dinitro-tolan-disulfosäure wurde während einer Stunde unter zeitweiligem Umrühren bis auf 195° erwärmt und 20 Minuten bei dieser Temperatur gelassen. Dñe zäh

dunkle Schmelze wurde nach dem Erkalten mit 15 cm³ Dimethylsulfat versetzt und 10 Minuten auf 150—160° erhitzt. Nach Erkalten schied sich der Methylester in feinen gelben Krystallen aus; welche nach dem Umkrystallisieren aus Acetylen-tetrachlorid bei 179—180° schmolzen und durch die Mischprobe mit dem auf anderem Wege (aus Dilacton Formel VII, vergl. später) erhaltenen Ester identifiziert wurden. — Will man die Lactonsäure in freier Form gewinnen, so löst man die ursprüngliche Schmelze in wenig Wasser, filtriert nach Bedarf und fällt mit Salzsäure; beim Stehen scheidet sich die (nicht näher untersuchte) Säure in feinen gelben Krystallen ab.

b) 3 gr Kaliumsalz der Dinitro-tolan-disulfosäure wurden in 30 cm³ konz. Schwefelsäure durch Erhitzen auf 150° gelöst und dann mehrere Tage bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Beim Eintragen in 70 gr Eis fiel die Lactonsäure aus, welche nach zwei Methoden aufgearbeitet wurde. Einmal wurde sie mit Dimethylsulfat in den Ester (Formel XII) übergeführt, welcher mit dem aus Dilacton (vergl. später) erhaltenen und analysierten identisch war. Ein anderes Mal wurde die Säure in Methylalkohol gelöst und mit methylalkoholischem Kali behandelt, wobei das violette Trikaliumsalz der Dinitro-desoxybenzoin-disulfosäure (vergl. später) erhalten wurde.

Dimethylester der Dinitro-tolan-disulfosäure (Formel XXVII).

10 gr freie Dinitro-tolan-disulfosäure werden mit 100 cm³ Dimethylsulfat im Ölbad eine halbe Stunde auf 150—160° erhitzt und nach dem Erkalten mit dem doppelten Volum Alkohol versetzt. Nach einigen Stunden werden die gelben Nadelchen des Esters abgesaugt; Ausbeute 5,1 gr = 48% der Theorie. Nach dem Umkrystallisieren aus Acetylen-tetrachlorid zeigen sie den Smp. 234—235°.

21,090 mgr Subst. gaben 32,340 mgr CO₂ und 5,380 mgr H₂O
 0,1203 gr Subst. gaben 6,71 cm³ N₂ (13°, 734 mm)
 6,260 mgr Subst. gaben 0,36 cm³ N₂ (19°, 719 mm)
 21,710 mgr Subst. gaben 21,470 mgr BaSO₄
 C₁₆H₁₂O₁₀N₂S₂ Ber. C 42,09 H 2,65 N 6,14 S 14,04%
 Gef. „ 41,83 „ 2,85 „ 6,33; 6,36 „ 13,59%
 (Eine um H₂O reichere Verbindung würde C 40,5% erfordern.)

Mit wässriger Natronlauge gibt der reine Ester auch beim Erwärmen keine Färbung (Unterschied gegenüber dem Dinitro-desoxybenzoin-disulfosäure-ester).

Dipyridin-Verbindung: 0,5 gr Ester wurden im Wasserbad mit 1 cm³ Pyridin kurz erwärmt, die ganze Masse darauf in siedendem Alkohol gelöst und die beim Erkalten ausfallenden hellgelben Krystalle nochmals aus Alkohol umkrystallisiert. Smp. 246 bis 247°.

3,490 mgr Subst. gaben 0,299 cm³ (16°, 708 mm)
 C₂₆H₂₂O₁₀N₄S₂ Ber. N 9,12 Gef. N 9,25%

Dibromid des Dinitro-tolan-disulfosäure-dimethylesters (Formel XVIII).

0,85 gr Dinitro-tolan-disulfosäure-dimethylester werden in wenigen cm³ Nitrobenzol bei 140—150° gelöst und bei dieser Temperatur 0,3 gr (1 Mol.) Brom in 1 cm³

Nitrobenzol zugegeben. Während das Brom aufgenommen wird, trübt sich die Lösung durch Ausscheidung des Dibromids. Nach 25 Minuten lässt man erkalten und vervollständig die Krystallisation durch Zusatz von Alkohol. Aus Nitrobenzol umkrystallisiert, bildet das Reaktionsprodukt hellgelbliche feine Kryställchen, die je nach Dauer des Erhitzens zwischen 242 und 253° schmelzen.

Diphenylester der Dinitro-tolan-disulfosäure (Formel XXX).

13,9 gr Kaliumsalz der Dinitro-tolan-disulfosäure wurden mit 20 gr Phosphorpentachlorid verrieben und nach Zusatz von einigen cm³ Phosphoroxychlorid auf dem Wasserbad erwärmt. Es bildete sich eine gelbe teigige Masse, welche nach 1½ Stunden in Eiswasser eingerührt wurde, wo das Sulfochlorid bald zu gelben Krystallen erstarrte. Auf Ton im Vakuum getrocknet 7,6 gr. Es wurde in 50 gr Phenol unter Zugabe von 3,8 cm³ Pyridin gelöst und bei 60° nach und nach mit 3,8 cm³ 50-proz. Kalilauge versetzt. Nach 30 Minuten wurde die Masse unter Rühren in überschüssige verdünnte Natronlauge eingetragen, die ausgeschiedenen gelben Flocken des Esters abgesaugt und mehrmals aus Eisessig umkrystallisiert. Gelbe Nadeln vom Smp. 185—186°. Die Mischprobe mit Stilbenester (Smp. 193,5°) schmilzt bei 184°.

0,1903 gr Subst. gaben 8,30 cm³ N₂ (11°, 737 mm)

0,2330 gr Subst. gaben 0,1929 gr BaSO₄

C₂₆H₁₆O₁₀N₂S₂ Ber. N 4,83 S 11,05%

Gef. „ 5,01 „ 11,37%

Im folgenden werden Abkömmlinge des Dilactons (Formel VII) beschrieben, welche zu Desoxybenzoinderivaten bzw. ihren Enolen und deren Lactonen führen.

Trikaliumsalz der p,p'-Dinitro-desoxybenzoin-o,o'-disulfosäure (Acinitro-form) (Formel X).

5 gr Dilaeton (Formel VII) werden mit 150 cm³ Methylalkohol und 6 gr konz. Kalilauge (1 : 1) auf dem Wasserbad zwei Stunden am Rückfluss gekocht. Es scheidet sich das dunkelviolette Trikaliumsalz ab, das nach dem Absaugen mit Methylalkohol und Äther gewaschen und im Vakuumexsikkator getrocknet wird. Die Ausbeute ist fast quantitativ. Zur Reinigung wird es in möglichst wenig Wasser gelöst — die Farbe der wässrigen Lösung ist mehr rotviolett — und mit viel Alkohol gefällt.

0,4258 gr Subst. gaben 18,3 cm³ N₂ (10°, 727 mm)

0,1582 gr Subst. gaben 0,1316 gr BaSO₄

0,1705 gr Subst. gaben 0,0784 gr K₂SO₄

C₁₄H₇O₁₁N₂S₂K₃ Ber. N 4,99 S 11,44 K 20,93%

Gef. „ 4,90 „ 11,42 „ 20,64%

Die rotviolette wässrige Lösung geht auf Zusatz von einem Äquivalent Mineralsäure in die gelbe Lösung des Dikaliumsalzes über.

Dinitro-desoxybenzoin-disulfosäure (Formel XXVI; mit *Emil Merz* bearbeitet).

Löst man das violette Trikaliumsals in wenig Wasser und versetzt mit konz. Salzsäure, so findet keine Fällung statt, da die Säure zu leicht löslich ist. Man löst daher 2,4 gr Trikaliumsals in 20 cm³ konz. Salzsäure unter Erwärmen. Beim Erkalten krystallisiert die freie Säure in langen, schwach gelben Nadeln, welche sich durch ihre helle Farbe deutlich von den Säuren der Stilben- und Tolanreihe unterscheiden. Das Rohprodukt enthält noch Asche (saure Kaliumsals) und wird daher durch nochmaliges Umkrystallisieren aus Salzsäure gereinigt. Das Analysenpräparat war dreimal umkrystallisiert; im Vakuum über gebranntem Kalk und Schwefelsäure liess sich die anhaftende Salzsäure leicht entfernen. Nach 12 Tagen war das Präparat gewichtskonstant und zeigte die Zusammensetzung eines Tetrahydrates.

20,050 mgr Subst. gaben 23,990 mgr CO₂ und 6,550 mgr H₂O

6,930 mgr Subst. gaben 0,357 cm³ N₂ (18°, 722 mm)

21,580 mgr Subst. gaben 19,065 mgr BaSO₄

C₁₄H₁₀O₁₁N₂S₂ + 4H₂O Ber. C 32,43 H 3,47 N 5,41 S 12,35%
 Gef. „ 32,64 „ 3,66 „ 5,74 „ 12,13%

Bei etwa 185° schmilzt die Säure unter Aufschäumen.

Dinitro-desoxybenzoin-disulfosäure-dimethylester (Formel XXVIII; mit *Emil Merz* bearbeitet).

Die Darstellung erfolgt genau analog der Gewinnung des Dinitrotolan-disulfosäure-esters, nur ist die Ausbeute geringer (28%). Das auf Zusatz von Alkohol über Nacht ausgeschiedene Produkt wird mit Alkohol und Äther gewaschen und zweimal aus Acetylen-tetrachlorid umkrystallisiert. Der Smp. liegt bei 231°; eine Mischprobe mit Dinitrotolan-disulfosäure-ester (Smp. 234°) schmilzt unscharf bei etwa 215°, zeigt also eine starke Depression. Kalte verdünnte Natronlauge löst den Ester nicht; beim Erwärmen entsteht die für p-Dinitro-desoxybenzoin-derivate charakteristische violette Lösung (Isonitro-derivat), während die Tolanverbindung hierbei farblos bleibt.

0,1835 gr Subst. gaben 0,2739 gr CO₂ und 0,0530 gr H₂O

6,290 mgr Subst. gaben 0,35 cm³ N₂ (25°, 716 mm)

19,050 mgr Subst. gaben 18,976 mgr BaSO₄

C₁₄H₁₄O₁₁N₂S₂ Ber. C 40,50 H 2,98 N 5,90 S 13,52%
 Gef. „ 40,72 „ 3,23 „ 6,00 „ 13,68%

Pyridin-Verbindung des Dilactons (Formel XI).

3,8 gr Dilacton (Formel VII) werden in 6 cm³ Pyridin durch kurzes Erwärmen auf dem Wasserbad gelöst. Nach wenigen Minuten trübt sich die Lösung unter Abscheidung des Anlagerungsproduktes. Aus heissem Wasser wiederholt umkrystallisiert, bildet es gelbliche Krystalle vom Smp. 211—212°.

0,1006 gr Subst. gaben 7,32 cm³ N₂ (13°, 740 mm)

0,2028 gr Subst. gaben 0,1840 gr BaSO₄

C₁₉H₁₃O₁₀N₃S₂ Ber. N 8,28 S 12,64%
 Gef. „ 8,33 „ 12,46%

Durch Behandlung mit konz. Kalilauge geht die Verbindung in das violette Trikaliumsalz der Dinitro-desoxybenzoin-disulfosäure über.

Auch Phenylhydrazin liefert mit dem Dilacton eine krystallisierte Verbindung.

Methylester des Lactons der Enolform der Dinitro-desoxybenzoin-disulfosäure (Formel XII); vergl. auch Seite 938.

1 gr der vorbeschriebenen Pyridinverbindung des Dilactons wurden mit 8 cm³ Dimethylsulfat 30 Minuten lang auf 160—170° erwärmt und das Reaktionsprodukt nach Erkalten mit Alkohol ausgefällt. Nach wiederholtem Lösen in Acetylen-tetrachlorid und Fällen mit Alkohol wurde nochmals aus Benzol unter Zusatz von Ligroin umgelöst. Die gelben Krystalle zeigten den Smp. 180—181° und stimmen nach Aussehen und Mischprobe vollkommen mit dem durch Erhitzen von Dinitrotolan-disulfosäure und nachfolgende Veresterung erhaltenen Körper überein.

0,0891 gr Subst. gaben 5,15 cm³ N₂ (14°, 737 mm)

0,1517 gr Subst. gaben 0,1599 gr BaSO₄

C₁₅H₁₀O₁₀N₂S₂ Ber. N 6,34 S 14,50%

Gef. „ 6,56 „ 14,48%

Die Substanz ist leicht löslich in heissem Acetylen-tetrachlorid, weniger leicht in Benzol.

Pyridin-Additionsverbindung: 1,2 gr dieses Esters wurden mit einigen cm³ Pyridin verrührt und nach Beendigung der spontanen Reaktion die Masse in heissem Alkohol gelöst. Die beim Erkalten ausgeschiedenen Krystalle zeigten nach weiterem Umkrystallisieren aus Alkohol den Smp. 202—203°.

0,1277 gr Subst. gaben 9,08 cm³ N₂ (12°, 732 mm)

C₂₀H₁₅O₁₀N₃S₂ Ber. N 8,06 Gef. N 8,09%

Erwärmt man die Pyridinverbindung 15 Minuten mit Dimethylsulfat auf 150—160°, so geht sie wieder in den Ester über.

p, p'-Diamino-tolan-o, o'-disulfosäure (Formel XXIX).

5 gr Kaliumsalz der Dinitro-tolan-disulfosäure werden in 70 cm³ heissem Wasser gelöst und in Portionen zu einer siedenden Lösung von 20 gr Stannochlorid in 60 cm³ Wasser und 40 cm³ konz. Salzsäure hinzugegeben. Nach etwa einer Viertelstunde beginnt die Aminosäure als gelbliches Krystallpulver auszufallen, worauf noch eine Stunde weiter gekocht wird. Am andern Tage wird das Produkt abgesaugt und durch wiederholtes Lösen in wässriger Soda, Ausfällen mit Salzsäure und Waschen mit Wasser gereinigt. Die freie Säure bildet ein hellgelbes, in Wasser schwer lösliches Krystallpulver, welches bei 110° zur Konstanz getrocknet wurde.

0,2206 gr Subst. gaben 14,4 cm³ N₂ (16°, 740 mm)

C₁₄H₁₂O₆N₂S₂ Ber. N 7,61 Gef. N 7,37%

Zur Titration wurde die Säure in Wasser aufgeschlämmt, durch Zusatz eines geringen Überschusses 0,1-n. Natronlauge gelöst und mit 0,1-n. Salzsäure zurücktitriert.

0,3501 gr Subst. verbrauchten 19,1 cm³ 0,1-n. NaOH; ber. 19,02 cm³

0,4115 gr Subst. verbrauchten 22,4 cm³ 0,1-n. NaOH; ber. 22,36 cm³

0,3287 gr Subst. verbrauchten 17,9 cm³ 0,1-n. NaOH; ber. 17,87 cm³

Durch Acetylieren mit Essigsäure-anhydrid und Natriumacetat wurde die Diacetaminoverbindung dargestellt. Ihr Kaliumsalz zeigt im Gegensatz zum analogen Stilbenderivat keinen Phototropismus.

Diphenylester der p,p'-Diamino-stilben-o,o'-disulfosäure (Formel XXXIII).

5 gr Dinitro-stilben-disulfosäure-diphenylester¹⁾ wurden in 60 cm³ einer 3,3-normalen Lösung von Stannochlorid in Eisessig-Chlorwasserstoff gelöst und eine halbe Stunde gekocht. Dann wurde in überschüssige verdünnte Natronlauge eingetragen und das in gelblichen Flocken ausfallende Amin mit verd. Natronlauge und zuletzt mit Wasser gewaschen. Aus Amylalkohol umkrystallisiert, bildet der Aminoester gelbliche Krystalle, welche zwischen 245 und 250^o schmelzen.

0,1984 gr Subst. gaben 9,7 cm³ N₂ (22^o, 746 mm)

0,2003 gr Subst. gaben 0,1774 gr BaSO₄

C₂₆H₂₂O₆N₂S₂ Ber. N 5,36 S 12,27%

Gef. „ 5,40 „ 12,17%

Die Verbindung ist leicht löslich in Aceton, Eisessig und Amylalkohol. Sie lässt sich diazotieren und mit β-Naphtol zu einem roten Farbstoff kuppeln.

Diphenylester der p,p'-Diacetamino-stilben-o,o'-disulfosäure (Formel XXXIV).

4,3 gr Aminoester (voriges Präparat) wurden mit 40 cm³ Essigsäure-anhydrid und 5 gr Natriumacetat 12 Stunden am Rückflusskühler gekocht. Durch kurzes Aufkochen mit Wasser wurde das Acetylderivat gefällt; nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Anilin bildete es gelbe verfilzte Nadelchen vom Smp. 298—302^o.

0,1669 gr Subst. gaben 7,1 cm³ N₂ (16^o, 747 mm)

0,1724 gr Subst. gaben 0,1269 gr BaSO₄

C₃₀H₂₆O₈N₂S₂ Ber. N 4,62 S 10,57%

Gef. „ 4,85 „ 11,11%

Stilben-o,o'-disulfosäure-diphenylester (Formel XXXII).

34 gr Diamino-stilben-disulfosäure wurden in 11 gr Soda und 200 cm³ Wasser gelöst und mit 28 gr konzentrierter, auf 50 cm³ verdünnter Schwefelsäure in fein verteilter Form ausgefällt. Bei 5—7^o wurde innerhalb 2 Stunden mit 15,5 gr Natriumnitrit diazotiert, die feste Diazoverbindung abgesaugt, mit Alkohol und Äther gewaschen und in 180 cm³ abs. Alkohol eingetragen. Nach Zugabe einer Messerspitze Cuprooxyd wurde auf dem Wasserbad am Rückflusskühler erwärmt. In wenigen Minuten begann die Stickstoffentwicklung und war in einer halben Stunde beendet. Nach Abdestillieren des Alkohols wurde der Rückstand mit verdünnter Salzsäure aufgenommen und das Kupfer mit Schwefelwasserstoff gefällt. Das Filtrat wurde eingedampft und nach Neutralisation mit Soda getrocknet.

20 gr des braunen Salzes wurden rasch mit 30 gr Phosphorpentachlorid verrieben; es entstand eine teigige Masse, welche nach halbstündigem Erwärmen auf dem Wasserbad in Eiswasser eingerührt wurde, wo sie zu bräunlichen Krystallen erstarrte.

Das so erhaltene Sulfochlorid (20 gr) wurde in 200 gr Phenol gelöst und bei 60^o portionsweise mit 15 cm³ 50-proz. Kalilauge versetzt. Nach 30 Minuten wurde unter Rühren in überschüssige verdünnte Natronlauge eingetragen, der ausgeschiedene Phenylester mit Wasser gewaschen und auf Ton getrocknet. Er wurde mehrmals aus Aceton mit Wasser ausgespritzt und schliesslich aus reinem Aceton in fast farblosen Krystallen vom Smp. 184,5—185^o erhalten.

20,400 mgr Subst. gaben 47,125 mgr CO₂ und 8,145 mgr H₂O

0,1788 gr Subst. gaben 0,1651 gr BaSO₄

C₂₆H₂₀O₆S₂ Ber. C 63,39 H 4,09 S 13,02%

Gef. „ 63,02 „ 4,47 „ 12,68%

Die Bromierung und Chlorierung verläuft ebenso wenig glatt wie bei den früher beschriebenen Phenylestern der o,o'-Sulfosäuren.

Basel, Anstalt für Organische Chemie.

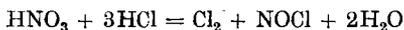
¹⁾ Green, Soc. 85, 1434 (1904).

Sur la conductibilité de l'eau régale stabilisée

par E. Briner, R. Heberlein et A. Rothen.

(16. IX. 26.)

Les propriétés physiques et physico-chimiques de l'eau régale n'ont pas fait jusqu'à ces dernières années l'objet de recherches spéciales. Cette lacune s'explique d'ailleurs fort naturellement car, dans les conditions ordinaires, l'eau régale n'est pas un système stable, mais un système en évolution, du fait des réactions dont il est le siège. Ces réactions aboutissent, comme on le sait, à la formation de chlorure de nitrosyle et de chlore, selon l'équation ci-dessous :



Présumant leur caractère réversible, l'un d'entre nous¹⁾ a cherché à les limiter, en maintenant le système sous pression. Effectivement, en faisant réagir les acides nitrique et chlorhydrique, non en vase ouvert selon l'usage, mais en tube scellé, c'est-à-dire sous pression, une deuxième couche liquide se sépare peu à peu du liquide initial et vient se rassembler au-dessous de la couche aqueuse, avec laquelle elle se maintient en équilibre. Pour la distinguer, comme elle renferme surtout du chlorure de nitrosyle — qui lui communique sa coloration rouge caractéristique — et du chlore à l'état liquide, elle peut être désignée du nom de couche ou phase des gaz liquéfiés.

Il y a lieu d'observer que, par suite de la solubilité réciproque entre les deux phases liquides, les divers constituants qu'elles renferment se trouvent dans les deux couches, mais naturellement en des proportions différentes. C'est ainsi que la phase des gaz liquéfiés, à côté de chlore et de chlorure de nitrosyle, contient aussi en solution une petite quantité de la phase aqueuse qui la surmonte, avec les corps qu'elle tient en solution (HCl et HNO₃). De même, cette dernière, outre les acides primitifs, contient du chlore et du chlorure de nitrosyle. Dans la phase gazeuse se trouvent évidemment tous les constituants du système, en proportions réglées par leur tension de vapeur, et par conséquent surtout du chlore et du chlorure de nitrosyle.

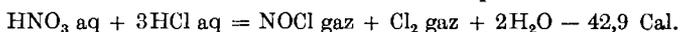
Comme cela était à prévoir, la phase des gaz liquéfiés ne se forme pas si l'un des deux acides est en excès suffisant, ou si les acides sont trop dilués. Il y a cependant production de chlore et de chlorure de nitrosyle, mais la saturation n'étant pas atteinte, ces corps restent en solution dans la phase aqueuse qui est plus ou moins colorée par le chlorure de nitrosyle.

¹⁾ E. Briner: C. r. **162**, 387 (1916).

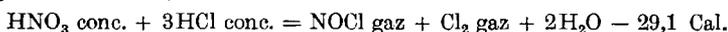
Ainsi, grâce à la pression, le système se trouve stabilisé. On relèvera notamment que le chlorure de nitrosyle qui, dans les conditions ordinaires, réagit très énergiquement avec l'eau, subsiste à l'état liquide en présence d'une couche aqueuse qui le contient à l'état dissous et accompagné de plusieurs autres corps: acide nitrique, acide chlorhydrique et chlore. C'est donc à juste titre que l'on a pu donner à ce système parfaitement déterminé le nom d'eau régale stabilisée.

Conformément au principe de l'équilibre mobile, applicable à chacune des phases homogènes du système, une élévation de température doit favoriser la réaction endothermique, soit la formation du chlorure de nitrosyle et du chlore. C'est dans ce sens en effet que le processus absorbe la chaleur, ainsi que le montrent les équations thermochimiques¹⁾ ci-dessous, établies pour les différents cas qui peuvent se présenter.

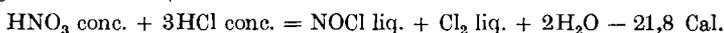
Réaction entre les acides dilués mis en présence en vase ouvert:



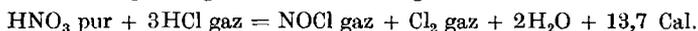
Réaction entre les acides concentrés mis en présence en vase ouvert (eau régale ordinaire):



Réaction entre les acides concentrés mis en présence en tube scellé (eau régale stabilisée).



Il est à noter que si l'on met en contact les corps purs, c'est-à-dire l'acide chlorhydrique gazeux et l'acide nitrique liquide à 100%, l'équation thermochimique représentative du processus:



montre que ce dernier est exothermique. C'est la présence de l'eau de dissolution qui le rend endothermique par suite des fortes chaleurs de dissolution de l'acide nitrique et surtout de l'acide chlorhydrique. Dans le mémoire précédemment cité, on a tout spécialement étudié les tensions de vapeur de l'eau régale stabilisée, ce qui a permis d'établir la monovariance du système, lorsqu'il comporte trois phases coexistantes. En effet, les valeurs des tensions de vapeur, déterminées dans différentes conditions de concentrations et de proportions des acides mélangés, ont toujours été identiques à température constante dans la limite (d'ailleurs très étendue) de coexistence équilibrée des trois phases. Ces valeurs sont, à 0°, 2,85 atm., à 21°, 5,2 atm.

En appliquant au système la règle des phases:

$$v = n + 2 - \varphi$$

¹⁾ Toutes ces chaleurs de formation et dissolution sont tirées des tables thermo-chimiques, telles qu'elles se trouvent notamment dans la Thermo-chimie de *Thomsen*, sauf la chaleur de formation de NOCl qui a été déduite de la tonalité thermique 17,7 Cal., donnée par *Trautz* et *Wachenheim* (*Z. anorg. Ch.* **97**, 282, 1916) pour la réaction: $2\text{NO} + \text{Cl}_2 = 2\text{NOCl}$. Cette valeur est plus exacte que celle (-7,2 Cal.) trouvée antérieurement par *E. Briner* et *Z. Pylkoff*, à la suite de mesures calorimétriques rapides.

on arrive à la conclusion que le système comporte deux constituants indépendants ($n = 2$), puisque φ , nombre de phases, = 3, et v , variance, = 1. De fait, en considérant comme constituants indépendants HNO_3 et HCl , on peut bien, à partir de ces deux corps, reproduire tous les composants du système, qui sont, à côté de HNO_3 et HCl , NOCl , Cl_2 et H_2O , par la réaction :



laquelle doit être parfaitement réversible et, écrite, en conséquence comme ci-dessus.

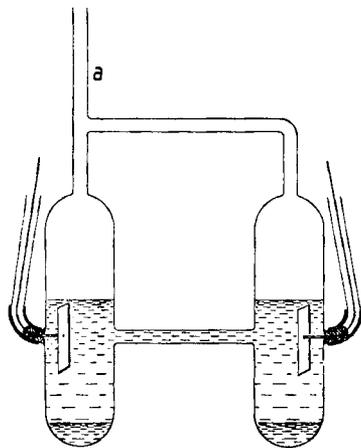
CONDUCTIBILITÉ ÉLECTRIQUE DE L'EAU RÉGALE STABILISÉE.

Parmi toutes ses propriétés, la conductibilité de ce système méritait tout spécialement d'être étudiée, car d'une façon générale cette propriété caractérise, en effet, non seulement la composition d'un système, mais aussi l'état de dissociation de ses constituants ; elle est représentative de l'état ionique dans son ensemble.

Pour être complets, il y aurait eu lieu d'envisager la conductibilité des deux phases liquides ; mais nous ne nous sommes pas préoccupés de la couche inférieure, dont la conductibilité doit être très faible, puisqu'elle est formée de gaz liquéfiés. Nous avons donc porté exclusivement notre attention sur la phase aqueuse qui renferme, à l'état plus ou moins dissocié, les acides nitrique et chlorhydrique à côté des autres constituants du système.

Voici quelques indications sur nos mesures¹⁾.

La cuve utilisée (fig.) est du modèle à deux compartiments qui convient pour des liquides très conducteurs. Les électrodes ne sont pas en platine, qui serait attaqué, mais en iridium pur, métal qui résiste bien, ainsi que nous l'avons reconnu, à l'action prolongée du système eau régale stabilisée. Les dimensions et la distance de ces électrodes ont été choisies de manière à ce que l'on puisse enregistrer des minima très nets dans le récepteur téléphonique du dispositif de mesure de conductibilité, ceci, malgré l'absence de dépôt de noir de métal, malaisé à réaliser avec l'iridium.



¹⁾ Voir pour les détails *R. Heberlein*, thèse, Genève, 1926.

La cuve se distingue encore des cuves usuelles en ce que les deux compartiments se terminent par deux tubes dont l'un *a* sert au remplissage et l'autre, coudé, vient rejoindre le premier auquel il est soudé latéralement. Les parties supérieures des compartiments sont donc en communication, ce qui permet aux pressions de s'équilibrer. Le remplissage s'effectue par le tube *a*, destiné à cet usage, qui est ensuite fermé au chalumeau. La cuve fermée doit supporter des pressions de l'ordre de 5 à 6 atmosphères, qui sont celles exercées par l'eau régale stabilisée aux températures de 20° environ.

Pour assurer la formation d'une quantité relativement grande de chlorure de nitrosyle, les acides employés doivent être aussi concentrés que possible. L'acide nitrique utilisé est obtenu par distillation d'un acide de 76% en présence d'acide sulfurique concentré. Il titre 95% de HNO₃ environ, et commence à distiller à 85° sous la pression atmosphérique. L'acide chlorhydrique concentré est préparé en faisant barbotter le gaz HCl dans un acide chlorhydrique de 35% refroidi à -20°.

Avant leur introduction dans la cuve, les acides refroidis ont été mélangés dans les proportions habituelles, soit, une partie d'acide nitrique pour 3 parties d'acide chlorhydrique. Aussitôt après la fermeture de la cuve, la couche inférieure, colorée en rouge par le chlorure de nitrosyle, se forme peu à peu.

Les mesures de conductibilité ont été effectuées à 0° et +20°. L'établissement de l'équilibre exige un certain temps durant lequel la conductibilité varie pour atteindre finalement la valeur caractérisant la couche aqueuse de l'eau régale stabilisée. Voici une série de valeurs observées après des durées croissantes; elles donnent une idée de la vitesse du processus à 0°.

Durée	Cond. spéc. à 0° en ohms ⁻¹
Après 30 minutes	0,239
2 h. 00	0,269
5 h. 00	0,317
22 h. 00	0,322
25 h. 00	0,324
95 h. 00	0,324

Il faut donc attendre à peu près une journée pour réaliser la stabilisation du système à 0°.

La cuve a été ensuite portée à la température de 20° pour laquelle la conductibilité spécifique à 0° a été trouvée égale à 0,465. Après refroidissement de la cuve à 0°, on retrouve la conductibilité 0,326 qui est, aux erreurs d'expérience près, celle observée primitivement. Pour mettre en évidence la constance de la conductibilité, relatons les valeurs enregistrées après diverses modifications apportées aux concentrations et proportions des acides mélangés, dans les limites où la coexistence des 3 phases assure la monovariance.

Après avoir ouvert la cuve, nous avons laissé se dégager à peu près la moitié du chlore et du chlorure de nitrosyle constituant la phase des gaz liquéfiés. Après fermeture de la cuve, le système, ramené et maintenu suffisamment longtemps à 0°, donne pour conductibilité de la couche aqueuse à 0°, la valeur 0,326, identique à celle observée

précédemment. Après nouvelle ouverture de la cuve et addition de 10 cm³ de HNO₃ concentré, on retrouve la valeur 0,324.

Après addition de 20 cm³ d'acide chlorhydrique concentré, on constate la formation d'une quantité de chlorure de nitrosyle assez importante qui est accompagnée d'une diminution notable de la conductibilité spécifique. Cette diminution n'est que temporaire, car peu à peu l'équilibre s'établit de nouveau et la conductibilité reprend sa valeur caractéristique à 0°: 0,326. La cuve étant portée à la température de 20°, on retrouve pour la conductibilité la valeur déjà mesurée antérieurement 0,465. Cette constance remarquable de la conductibilité atteste la monovariance du système eau régale stabilisée, déjà mise en évidence par la tension de vapeur.

Lorsque les concentrations des acides ne sont pas suffisantes pour entraîner la formation de la phase des gaz liquéfiés, la conductibilité varie, comme le fait aussi la tension de vapeur, avec les concentrations et les proportions des acides mélangés.

Remarques.

Malgré qu'elle soit la conséquence directe d'un principe bien établi, on ne peut s'empêcher de souligner cette constance d'une propriété telle que la conductibilité qui est le résultat d'un état ionique très complexe. Le système renferme en effet les ions Cl', H', NO₃' à de fortes concentrations, à côté des molécules non dissociées HCl, HNO₃, NOCl, H₂O.

Il n'est peut-être pas superflu de signaler que la constance de la conductibilité ne résulte pas seulement de la constance absolue du nombre total des ions + et —, mais de la constance de chacun de ces ions présents pris individuellement, constance rétablie automatiquement quelles qu'en soient les concentrations dans le mélange primitif.

Ce point, qui peut présenter un certain intérêt théorique, résulte immédiatement des considérations suivantes: Si la constance de la concentration, qui se manifeste par la constance de la conductibilité, ne provenait pas de la constance de la concentration de chacun des ions présents pris individuellement, il devrait alors se produire une compensation interne par des variations en sens inverse des conductibilités partielles relatives aux ions. Mais ainsi il n'y aurait pas de raison pour que cette compensation, intéressant la conductibilité, fût réalisée pareillement pour n'importe quelle autre propriété ionique; dès lors, les autres propriétés ioniques devraient varier avec les conditions de départ, ce qui ne serait pas conforme à la règle des phases.

Nous sommes donc amenés à conclure que le système eau régale stabilisée forme un véritable système „tampon“ (c'est-à-dire à concentration ionique maintenue automatiquement constante) pour chacun des ions qu'il renferme, et cela vis-à-vis des additions ou des soustractions portant sur n'importe quelle quantité des constituants du système,

pourvu que les modifications apportées soient toujours comprises dans les limites de coexistence équilibrée des trois phases¹⁾.

Résumé.

L'eau régale préparée en tube scellé, c'est-à-dire sous pression, constitue un système équilibré. Lorsque l'acide nitrique et l'acide chlorhydrique sont mis en présence à l'état suffisamment concentré, le système est réparti en trois phases, deux phases liquides et une phase gazeuse; il est alors monovariant et ses propriétés ne dépendent que de la température.

Cette monovariance a été constatée pour la tension de vapeur et la conductibilité.

La conductibilité de la couche aqueuse notamment présente toujours les valeurs très constantes ci-dessous:

Température	Conductibilité spéc. en ohms ⁻¹
0°	0,326—0,324
20°	0,465

dans les limites, d'ailleurs très étendues, dans lesquelles la couche aqueuse coexiste avec celle des gaz liquéfiés.

L'eau régale stabilisée constitue donc un système tampon pour chaque espèce d'ions qu'elle renferme.

Laboratoire de Chimie technique et théorique
Université de Genève. Septembre 1926.

Recherches sur l'obtention des amines aromatiques par voie catalytique.

II. Obtention des toluidines et de la phénylène-diamine

par E. Briner, A. Ferrero et H. Paillard.

(16. IX. 26.)

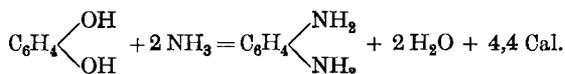
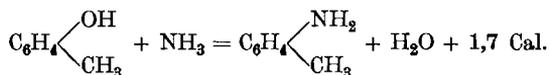
Comme 2^{ème} partie d'une série de recherches d'ensemble sur ce sujet²⁾, nous résumons³⁾ ci-après les principaux résultats obtenus par déshydratation catalytique des systèmes crésols-ammoniac et ré-

¹⁾ D'autres systèmes où la constance de la conductibilité et par conséquent de la concentration ionique sont réalisées par l'accroissement du nombre des phases, sont actuellement à l'étude au Laboratoire de Chimie technique et théorique de l'Université de Genève.

²⁾ Dans une première note, E. Briner, P. Ferrero et E. de Luserna, *Helv.* **7**, 282 (1924), nous avons étudié l'obtention de l'aniline, de la mono- et de la diméthylamine.

³⁾ Pour plus de détails, voir la thèse A. Ferrero, Genève, 1925.

sorcine-ammoniac. Cette déshydratation conduit respectivement à la production des toluidines et de la phénylène-diamine, suivant des processus exothermiques dont nous indiquons ci-dessous les tonalités calculées et rapportées à l'état gazeux à l'aide des chaleurs de combustion et de vaporisation des corps en présence :



Le mode opératoire est en principe celui qui a été décrit dans la première note ; il permet de soumettre à une étude méthodique l'influence des divers facteurs sur la marche des réactions. Quelques changements ont néanmoins été apportés à l'appareillage et à la méthode analytique.

Dans la déshydratation catalytique du système résorcine-ammoniac, nous avons dû renoncer à entraîner la résorcine dans le tube laboratoire par barbotage d'un courant d'ammoniac dans la résorcine maintenu à l'état liquide dans un ballon. L'absorption de l'ammoniac par la résorcine est en effet tellement forte qu'il s'ensuit une forte élévation du point d'ébullition du liquide et qu'aucun entraînement ne se manifeste, même en élevant la température du liquide jusqu'à 340° (point d'ébullition de la résorcine 270°). C'est même cette absorption qui nous a amenés à étudier la formation de combinaisons entre les phénols et l'ammoniac, à laquelle elle est attribuable¹⁾. Pour éviter cet inconvénient, nous avons entraîné la vapeur de résorcine par un courant bien réglé de gaz inerte (azote débarrassé aussi complètement que possible d'oxygène) ; ce courant, avec la vapeur de résorcine qu'il contient, ne rejoint le gaz ammoniac que juste avant d'entrer dans le tube laboratoire, soit dans une région chauffée où la résorcine reste à l'état gazeux. Ainsi est supprimé pour la plus grande partie le phénomène d'absorption.

En outre, pour la récupération des produits de la réaction qui, en petites parties, se trouvent sous forme de vapeur blanche difficile à retenir par le dispositif utilisé antérieurement, nous avons intercalé après le ballon de condensation un appareil à précipitation électrostatique des vapeurs. Le principe de cette méthode de travail, industrialisée par Cottrel, consiste comme on sait à soumettre les gaz contenant des gouttelettes de liquide ou des poussières à l'action d'un champ électro-statique intense qui dirige les gouttelettes ou les poussières vers une électrode contre laquelle elles se rassemblent pour tomber finalement dans le fonds d'un récipient aménagé à cet effet.

Quant à l'analyse des amines formées, nous avons eu recours au procédé suivant : séparation de l'amine et du phénol non transformé par distillation du système additionné d'un fort excès de soude caustique qui retient le phénol, comme on l'a pratiqué déjà dans les recherches précédentes, et dosage de l'amine dans la solution aqueuse par une solution titrée d'acide chlorhydrique étalonnée avec l'amine à doser, l'indicateur colorimétrique étant le rouge Congo.

Le tableau ci-dessous contient les résultats des essais effectués dans des conditions semblables : température du tube laboratoire 420° ; catalyseur oxyde d'aluminium, Al₂O₃ (préparé selon la méthode décrite dans le premier mémoire) ; grand excès d'ammoniac ; durée 2 heures ;

¹⁾ Voir E. Briner, O. Agathon et A. Ferrero, Helv. 9, 905 (1926).

les rendements (Rdt) sont exprimés en proportions procentuelles de phénol transformé en amine.

<i>Phénol</i>		<i>Rdt.</i>
o-crésol	a	43,1% transformé en toluidine
	b	55,1%
m-crésol	a	40,0% " " "
	b	51,4%
p-crésol	a	42,4% " " "
	b	52,3%
résorcine	a	36,9% " " phénylène-diamine
	b	53,0%

Observations.

1) Les essais désignés par a ont été faits avec un catalyseur fraîchement préparé; ceux désignés par b, avec un catalyseur utilisé déjà une fois. Il se produit donc, avec l'usage, un accroissement de l'activité du catalyseur; c'est là un phénomène assez courant en catalyse. Cependant, par des essais répétés, nous avons pu nous convaincre que cette amélioration de rendement dans la catalyse cessait après la deuxième utilisation du catalyseur, dont l'activité commence alors à décroître.

2) Vis-à-vis de la fixation de l'ammoniac par déshydratation catalytique, les trois crésols se comportent à peu près de la même façon¹⁾.

3) Par des réactions caractéristiques qualitatives, nous avons pu constater qu'à côté de la méta-phénylène-diamine, il se forme aussi, mais en faibles quantités le méta-aminophénol; ce dernier résultat pouvait être attendu en raison du grand excès d'ammoniac mis en œuvre.

4) Toute chose égale, les rendements de la catalyse de déshydratation sont meilleurs ici que dans le cas de l'obtention de l'aniline. Peut-être cette amélioration est-elle en rapport avec les tonalités thermiques qui sont plus élevées pour la toluidine et la méta-phénylène-diamine que pour l'aniline. Des recherches ultérieures, déjà en cours d'exécution, faites sur d'autres systèmes, permettront de préciser ce point.

Laboratoire de Chimie technique et théorique
Université de Genève. Septembre 1926.

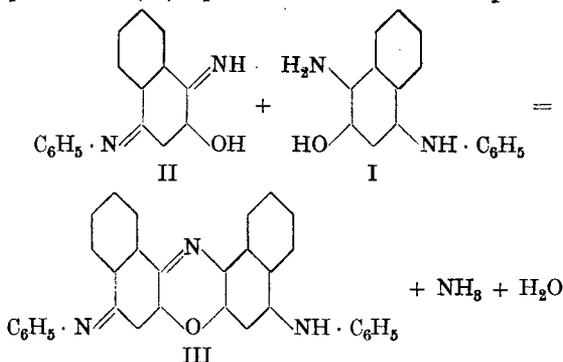
¹⁾ En revanche, on a pu souligner la différence de comportement de l'o- et du p-nitrophénol vis-à-vis de NH₃ en ce qui concerne la formation de phénolates. Voir *Helv.* **9**, 905 (1926).

Recherches sur les azoxines III¹⁾

par Henri Goldstein et Héléne Radovanovitch.

(4. X. 26.)

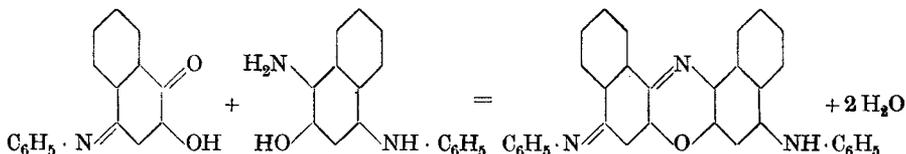
Dans une précédente communication²⁾, nous avons mentionné que l'oxydation du 4-anilino-1-amino-2-naphtol (I) peut donner lieu à la formation d'une matière colorante vert bleuâtre. L'étude de ce colorant nous a permis de conclure qu'il s'agit d'un dérivé de la α, α' -dinaphtazoxine, dont la formation peut s'expliquer de la façon suivante: une partie du 4-anilino-1-amino-2-naphtol s'oxyde en formant la quinone-diimine correspondante (II), qui se condense avec le produit non oxydé:



On obtient ainsi la 8-anilino-N-phényl- α, α' -dinaphtoxazime-(5) (III).

Kehrmann et *Mascioni*³⁾ ont déjà admis un mécanisme identique pour expliquer la formation de l'oxy- α, α' -dinaphtazoxone (dinaphtorésorufine) par oxydation de la 1-amino-2,4-dioxy-naphtaline; de même *Nietzki* et *Becker*⁴⁾ ont constaté que l'oxydation du 1,4-diamino-2-naphtol fournit l'amino- α, α' -dinaphtoxazime.

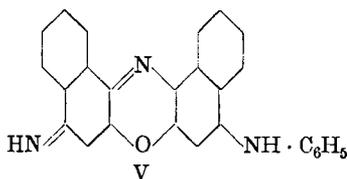
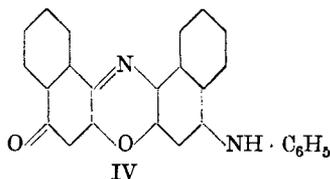
En condensant l'anilino- β -naphtoquinone avec le 4-anilino-1-amino-2-naphtol, nous avons obtenu la même matière colorante, ce qui confirme sa constitution:



¹⁾ II^e communication: Helv. **9**, 776 (1926).

²⁾ Helv. **9**, 783 (1926). A la fin de cette communication, nous avons décrit la préparation de la 2-oxy-4-phényl-1,4-naphtoquinone-diimine; il nous a échappé que *R. Lantz* et *A. Wahl* ont déjà préparé ce composé quelques mois avant nous, par une méthode tout à fait différente d'ailleurs: C. r. **182**, 976 (1926) et Bl. [4] **39**, 822 (1926); M. le prof. *A. Wahl* a eu l'obligeance de nous signaler cette omission et nous tenons à l'en remercier sincèrement. ³⁾ B. **28**, 357 (1895). ⁴⁾ B. **40**, 3397 (1907).

D'autre part, nous avons préparé la 8-anilino- α,α' -dinaphtazoxone-(5) (IV) en condensant l'oxy-naphtoquinone avec le 4-anilino-1-amino-2-naphtol; mais le produit principal de la réaction est ici encore la substance III, tandis que l'oxone cherchée ne se forme qu'en quantité minime. L'oxy-naphtoquinone agit donc surtout comme oxydant et provoque la formation d'une certaine quantité de quinone-diimine, qui réagit d'après le mécanisme indiqué plus haut.



De même, une condensation effectuée avec l'amino- β -naphtoquinone n'a fourni que des traces de 8-anilino- α,α' -dinaphtoxazime-(5) (V), l'amino-naphtoquinone agissant principalement comme oxydant avec formation du dérivé III.

PARTIE EXPÉRIMENTALE.

8-Anilino-N-phényl- α,α' -dinaphtoxazime-(5) (III).

On chauffe pendant 4 heures à l'ébullition 1,5 gr. de chlorhydrate de 4-anilino-1-amino-2-naphtol¹⁾, 0,34 gr. d'acétate de sodium cristallisé et 20 cm³ d'alcool en faisant passer un courant d'air; le mélange se colore intensément en vert bleuâtre et la matière colorante formée ne tarde pas à cristalliser. On dilue avec beaucoup d'eau, alcalinise par la soude, essore, et dissout dans un grand volume de benzène; la solution benzénique est lavée à la soude, puis à l'eau, et concentrée; la substance cristallise par refroidissement.

Petits cristaux foncés à éclat métallique vert, poudre violette, fondant à 259°; solubles dans l'alcool avec une nuance violette, virant au vert bleuâtre par addition d'acide chlorhydrique. Avec l'acide acétique glacial, on obtient une solution d'acétate vert bleuâtre; après addition d'eau, la base est extraite complètement par le benzène, par suite d'hydrolyse; la solution benzénique est rouge violacé. L'acide sulfurique concentré fournit une coloration bleue; par dilution progressive, la nuance passe tout d'abord au vert pâle (presque incolore), puis au bleu verdâtre intense.

0,1223 gr. subst. ont donné 10,7 cm³ N₂ (20,5°, 699 mm)

C₃₂H₂₁ON₃ Calculé N 9,07%

Trouvé „ 9,36%

On peut aussi préparer la substance en chauffant pendant 6 heures à l'ébullition 0,25 gr. d'anilino- β -naphtoquinone, 0,3 gr. de chlorhydrate

¹⁾ Helv. 9, 784 (1926).

de 4-anilino-1-amino-2-naphtol et 6 cm³ d'alcool; on traite ensuite comme ci-dessus par la soude, puis par le benzène. Le produit est identique à celui obtenu par la première méthode (point de fusion, réactions).

8-Anilino- α , α' -dinaphtazoxone-(5) (IV).

On chauffe pendant 4 heures à l'ébullition 0,9 gr. d'oxy-naphtoquinone, 1,5 gr. de chlorhydrate de 4-anilino-1-amino-2-naphtol et 20 cm³ d'alcool; après dilution avec de l'eau, on alcalinise par la soude, essore le produit brut et dissout dans le benzène. La solution benzénique traitée par l'acide chlorhydrique 2-n. fournit un dépôt de chlorhydrate de 8-anilino-N-phényl- α , α' -dinaphtoxazime-(5), qui a été identifiée avec le dérivé obtenu précédemment; c'est le produit principal de la réaction. Après quelques lavages à l'acide chlorhydrique 2-n., on concentre la solution benzénique: l'anilino-oxone cristallise.

Petites paillettes à éclat métallique de bronze (poudre bleue), fondant à 328-330°, peu solubles dans le benzène avec une nuance rouge violacé et intense fluorescence rouge, et donnant avec l'acide acétique glacial une solution bleu violacé, d'où la substance précipite par dilution (hydrolyse); l'acide sulfurique concentré fournit une coloration verte, virant par dilution au bleu, puis au violet.

4,515 mgr subst. ont donné 0,302 cm³ N₂ (22,5°, 724 mm)

C₂₆H₁₆O₂N₂ Calculé N 7,22%
 Trouvé „ 7,36%

En effectuant la condensation en présence d'un peu d'acide chlorhydrique concentré, le rendement en anilino-oxone ne s'améliore pas; il se forme par contre une troisième substance, que nous supposons être une *anilide*: cristaux rouges à reflets verts, fondant à 189°, facilement solubles dans le benzène avec une nuance jaune dépourvue de fluorescence, donnant avec l'acide sulfurique concentré une coloration rouge ne se modifiant pas par dilution.

Finalement, nous avons essayé de préparer la *8-anilino- α , α' -dinaphtoxazime-(5)* (V) en condensant l'amino- β -naphtoquinone avec le chlorhydrate de 4-anilino-1-amino-2-naphtol; ici encore, le dérivé „dianilino“ se forme presque exclusivement et la substance cherchée ne s'est formée qu'en traces.

Lausanne, Laboratoire de chimie organique de l'Université.

Höhere Terpenverbindungen XXIX¹⁾. Über den Manilakopal

von L. Ruzicka, R. Steiger und H. Schinz.

(8. X. 26.)

Als Ausgangspunkt einer vergleichenden Untersuchung der Kopal e scheint der Manilakopal besonders geeignet zu sein, da man auf Grund seiner relativ grossen Löslichkeit in den üblichen Harzlösungsmitteln für denselben eine relativ einfache Zusammensetzung anzunehmen geneigt sein könnte. Die Resultate der Untersuchung des Manilakopals durch *Tschirch* und *Koch*²⁾ würden auch weitgehend einer solchen Schlussfolgerung entsprechen, denn nach diesen Forschern sollen folgende Bestandteile darin enthalten sein:

4% eines ätherischen Öls;

12% eines neutralen Körpers $C_{20}H_{32}O$ (amorph);

4% eines Gemisches zweier Monocarbonsäuren $C_8H_{12}O_2$ (kryst.) und $C_8H_{14}O_2$ (amorph);

75% eines Gemisches zweier isomerer Monocarbonsäuren $C_{10}H_{18}O_2$ (amorph).

Die Säuren C_8 wurden durch Ammoniumcarbonat und die Säuren C_{10} durch Sodalösung aus dem Kopal ausgezogen. Später hat nur noch *Richmond*³⁾ eine eingehendere Untersuchung des Manilakopals ausgeführt, und dabei angeblich zwei Monocarbonsäuren beobachtet: $C_{10}H_{15}O_2$ (kryst.) und $C_{22}H_{34}O_4$ (amorph, einbasisch).

Da *Tschirch* und *Koch* das Molekulargewicht der Manilakopalsäuren entweder durch Siedepunktserhöhung in Acetonlösung, wobei organische Säuren dissoziieren und daher ein zu geringes Molekulargewicht vortäuschen können, oder nur durch Titration bestimmt hatten, so war in Erwägung zu ziehen, dass die Säuren tatsächlich höhermolekular seien und die Formeln von *Tschirch* und *Koch* nur die ungefähre prozentische Zusammensetzung angeben. Der Vergleich des Verhaltens von Manilakopal und Kolophonium, das aus einem Gemisch isomerer Monocarbonsäuren $C_{20}H_{30}O_2$ besteht, beim trockenen Destillieren im Vakuum ist geeignet, eine solche Erwägung zu stützen, denn während Kolophonium dabei ohne nennenswerte Zersetzung flüchtig ist, findet beim Erhitzen des Manilakopals eine heftige Gasentwicklung (besonders von Kohlendioxyd) statt und die Zersetzungsprodukte sind auch im Hochvakuum bei einer Aussentemperatur von 400° nur etwa zur Hälfte flüchtig. Da die Hauptmenge der Manilakopalsäuren amorph ist, haben wir zur Beurteilung des Molekulargewichtes die Destillation der Ester,

¹⁾ XXVIII. Mitt. Helv. **9**, 841 (1926).

²⁾ Arch. Pharm. **240**, 202 (1902).

³⁾ Philippine Journ. of Science, **5**, Sect. A, 171 (C. **1910**, II. 1053). Da uns diese Arbeit nur im Referat zugänglich war, wo die Arbeitsmethode und das quantitative Verhältnis der angeführten Bestandteile nicht angegeben ist, können wir die Resultate nicht eingehender diskutieren.

wobei eine Kohlendioxydabspaltung vermieden wird, in Aussicht genommen.

Unser Untersuchungsang und die Zusammensetzung des Manilakopals ergibt sich an Hand folgender Übersicht¹⁾:

100 Teile Manilakopal bestehen aus

<p>80% Säuren (lösl. in Natronlauge).</p> <p style="text-align: center;">↓</p> <p style="text-align: center;">Davon</p> <p>ca. 1/3 in Äther löslich</p> <p>ca. 1/3 in Aceton löslich</p> <p>ca. 1/3 in Aceton unlöslich</p> <p style="text-align: center;">↓</p> <p>Der in Äther und Aceton lösl. Anteil (zusammen 2/3) gibt zur Hälfte destillierbare Ester.</p> <p style="text-align: center;">Davon</p> <p>7%²⁾ Sdp. 120—160° (0,3 mm)</p> <p>7% „ 160—190° „ „</p> <p>13% „ 190—220° „ „</p>	<p>10% neutraler Verbindungen (in Äther löslich).</p> <p style="text-align: center;">↓</p> <p style="text-align: center;">Davon</p> <p>7%²⁾ Sdp. 45—65° (12 mm)</p> <p>1,5% Sdp. 65—120° (12 mm)</p> <p>1,5% „ 80—250° (1 mm)</p>	<p>10% in Natronlauge und in Äther unlöslich (z. T. Fremdbestandteile).</p>
---	--	---

Die tiefsiedenden neutralen Bestandteile, die nach *Brooks*³⁾ aus einem Terpengerisch bestehen, wurden von uns nicht weiter untersucht, dagegen konnte aus den höhersiedenden Anteilen über die Phtalstersäure ein wahrscheinlich primärer Sesquiterpen-alkohol $C_{15}H_{24}O$ isoliert werden.

Um über die Zusammensetzung der Säuren einen Anhaltspunkt zu gewinnen, wurden von dem in Äther und Aceton löslichen Anteil über das Silbersalz die Methylester hergestellt und diese im Hochvakuum destilliert (vergl. obige Zusammenstellung). Da das Estergemisch kontinuierlich siedet, war es nicht möglich daraus einen einheitlichen Bestandteil zu isolieren, sondern wir beschränkten uns darauf, die ungefähre Zusammensetzung und das Molekulargewicht der einzelnen Fraktionen kennen zu lernen. Der Kohlenstoffgehalt nimmt mit steigendem Sdp. im allgemeinen ab und der Methoxygehalt zu. Die tiefste Fraktion (höchstens 1—2% des Kopals) besteht danach aus dem Ester einer Monocarbonsäure der ungefähren Zusammensetzung $C_{15}H_{24}O_2$ oder $C_{16}H_{26}O_2$; der höchst-siedende Anteil würde der Analyse nach einer Dicarbonsäure der ungefähren Zusammensetzung $C_{23}H_{34}O_4$ ⁴⁾ entsprechen.

¹⁾ Über die Einzelheiten vergl. Exp. Teil.

²⁾ Es sind dies Prozente des gesamten Kopals.

³⁾ Vergl. Anm. 3 auf Seite 962.

⁴⁾ Diese Zusammensetzung entspricht weitgehend der Säure C_{22} von *Richmond*. Es bleibt allerdings unklar, warum *Richmond* seine Säure als monobasisch bezeichnet.

Da aber der Methoxylgehalt für eine solche Formel zu tief ist, so war in Erwägung zu ziehen, ob hier nicht in der Hauptsache das Gemisch einer Dicarbonsäure mit geringerer und einer Monocarbonsäure mit höherer Kohlenstoffatomzahl vorliege. Da nach der Verseifung der Ester die freien Säuren durch Behandlung mit Lösungsmitteln nicht in krystallisierter Form gewonnen werden konnten, so wurde zur Entscheidung dieser Frage die Kohlendioxydabspaltung des Säuregemisches herangezogen, da die Kohlendioxydabspaltungsprodukte zweier solcher Säuren naturgemäss leicht voneinander zu trennen sein mussten. In der Tat entstand bei der trockenen Destillation (im Hochvakuum) des durch Verseifung der Esterfraktion vom Sdp. ca. 200—210° (0,3 mm) hergestellten Säuregemisches fast ausschliesslich ein saures Destillat, das nach der Untersuchung des Esters aus einer Monocarbonsäure der ungefähren Zusammensetzung $C_{19}H_{30}O_2$ besteht. Es ist danach also möglich, dass im Kopal ursprünglich eine Dicarbonsäure der ungefähren Formel $C_{20}H_{30}O_4$ vorliegt, die sich der Zusammensetzung nach von einem Diterpen ableitet, während die niedrigstmolekulare Säure des Manilakopals (C_{15} oder C_{16}) nach der Zusammensetzung mit den Sesquiterpenen im Zusammenhang stehen könnte.

Da schon die in Äther und in Aceton löslichen Manilakopalsäuren nur zur Hälfte im Hochvakuum destillierbare Ester liefern, wurden die in Aceton unlöslichen Säuren nicht verestert, sondern durch Behandlung mit Lösungsmitteln gereinigt und dann zwei Präparate davon analysiert. Nach der Analyse sowie der Titration besitzen die amorphen bei ca. 270° schmelzenden Säuren die ungefähre Zusammensetzung einer Monocarbonsäure $C_{20}H_{30}O_2$; da sie aber im Gegensatz zu den gleich zusammengesetzten Abietinsäuren auch im Hochvakuum nicht destillierbar sind, sondern sich bei höherer Temperatur unter Gasentwicklung zersetzen, so muss obige Formel mindestens verdoppelt werden. Danach könnte eine Dicarbonsäure, die sich von einem Tetraterpen ableitet, vorliegen. Das bei der Zersetzung dieser Säure im Hochvakuum entstehende Destillat war fast vollständig neutral, sott oberhalb 230° (0,5 mm) und entsprach dem Sdp. und Molekulargewicht nach einem Kohlenwasserstoff der ungefähren Formel $C_{38}H_{56}$, der auch bei der analogen Zersetzung der gesamten Manilakopalsäuren isoliert wurde und der durch Abspaltung zweier Molekel Kohlendioxyd aus einer Dicarbonsäure $C_{40}H_{60}O_4$ der Tetraterpenreihe entstanden sein konnte.

Im Anschluss daran wurde auch die trockene Destillation der gesamten Säuren des Manilakopals durchgeführt bei einer Aussentemperatur von bis gegen 400°. Es entstehen dabei sowohl neutrale wie saure Zersetzungsprodukte. Die Kohlenwasserstoffe sieden kontinuierlich von etwas oberhalb 100° (12 mm) bis gegen 250° (0,3 mm) und bestehen nach Analyse und Molekulargewicht aus einem Gemisch, wovon dem niedrigsten Glied die ungefähre Formel $C_{14}H_{22}$ und dem höchsten ungefähr $C_{38}H_{56}$ zukommt. Auch die dazwischen liegenden Fraktionen

weisen eine ähnliche prozentische Zusammensetzung auf, die von der allgemeinen Terpenformel $(C_5H_8)_x$ entweder gar nicht oder nur unbedeutend (etwas höherer C- und tieferer H-Gehalt) abweicht. Dabei ist zu bedenken, dass ein Teil dieser Verbindungen sich entweder von wasserstoffärmeren Polyterpen-carbonsäuren ableiten kann oder aber, dass bei der Zersetzung schon teilweise Dehydrierung stattgefunden hat, wie sich ja z. B. auch aus der Abietinsäure neben dem Abieten $C_{19}H_{30}$ teilweise das wasserstoffärmere Abietin $C_{19}H_{28}$ bildet.

Die sauren Zersetzungsprodukte der Manilakopalsäuren wurden zur Vermeidung einer weitergehenden Zersetzung bei nochmaliger Destillation zunächst über die Silbersalze verestert und dann fraktioniert destilliert. Es zeigte sich, dass hier die den höhermolekularen Kohlenwasserstoffen entsprechenden Monocarbonsäuren fehlen. Es konnten nur die Ester einer Säure der ungefähren Zusammensetzung $C_{15}H_{24}O_2$ und einer solchen der Formel $C_{19}H_{30}O_2$ nachgewiesen werden. Die den höhermolekularen Kohlenwasserstoffen entsprechenden Monocarbonsäuren sind also im Hochvakuum nicht unzersetzt destillierbar.

Es erhebt sich nun die Frage, ob alle diese Kohlenwasserstoffe und Monocarbonsäuren nur durch Decarboxylierung von im Manilakopal enthaltenen Mono- und Dicarbonsäuren entstanden seien oder ob bei der trockenen Destillation auch tiefergreifende Zersetzungen vorkommen. Dass letztere Erscheinung tatsächlich in beträchtlicherem Umfange stattfindet, zeigt der relativ hohe Gehalt an tiefsiedenden Zersetzungsprodukten. Während bei der Destillation der Ester der ursprünglichen Kopalsäuren nur höchstens 2% des Esters mit ungefähr C_{15} erhalten werden konnte, bestanden etwa 15% der neutralen und etwa 6% der sauren Zersetzungsprodukte der ursprünglichen Kopalsäuren aus Verbindungen dieser ungefähren Molekelgrösse. Diese müssen also durch Zerfall einer höhermolekularen Verbindung entstanden sein. Es könnte dabei z. B. an den Zerfall einer Carbonsäure mit etwa C_{30} in zwei annähernd gleiche Bruchstücke gedacht werden, analog der von *van der Haar*¹⁾ beobachteten Zersetzung gewisser Sapogenine bei der Zinkstaubdestillation.

Von besonderem Interesse war der Verlauf der Dehydrierung der Zersetzungsprodukte der Manilakopalsäuren mit Schwefel. Sowohl aus dem Kohlenwasserstoff der ungefähren Formel $C_{14}H_{22}$ wie auch aus dem Ester der Monocarbonsäure der ungefähren Formel $C_{15}H_{24}O_2$ entstand ein Naphtalin-kohlenwasserstoff $C_{13}H_{14}$, der über das gut kristallisierte Pikrat und Styphnat gereinigt werden konnte. Da bei der Oxydation mit Kaliumferricyanid eine Naphtalin-dicarbonsäure entsteht, so muss in dem Kohlenwasserstoff ein Methyl-äthyl-naphtalin vorliegen. Die Naphtalin-dicarbonsäure konnte mit keiner der bekannten Isomeren²⁾ identifiziert werden: es bleibt daher noch die Möglichkeit

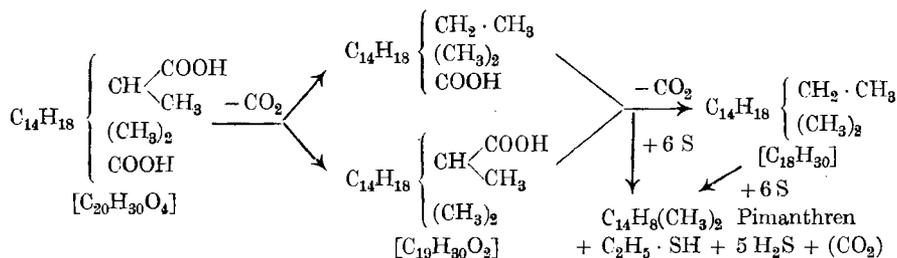
¹⁾ Arch. Pharm. **250**, 424 (1912); **251**, 217, 659 (1913).

²⁾ Vergl. Tabelle im Exp. Teil.

für die 1,3-, oder 1,5- oder 2,6- oder 2,7-Stellung der Substituenten. Die Bildung dieses Naphtalin-kohlenwasserstoffs aus den erwähnten Ausgangskörpern muss unter Abspaltung einer Methylgruppe (bezw. bei der Monocarbonsäure auch des Carboxyls) vor sich gehen, ähnlich dem Übergange des Eudesmens in Eudalin oder der Abietinsäure in Reten:



Bei der Behandlung des Kohlenwasserstoffs der ungefähren Formel $C_{18}H_{30}$ und der Monocarbonsäure der ungefähren Formel $C_{19}H_{30}O_2$ entstand in geringer Menge der gleiche Phenanthren-kohlenwasserstoff $C_{16}H_{14}$, der früher bei der Dehydrierung der Dextro-pimarsäure¹⁾ erhalten wurde und ein Dimethyl- oder Äthyl-phenanthren²⁾ vorstellt. Da dieser Kohlenwasserstoff einem bei Harzsäuren anscheinend verbreiteten Aufbauprinzip zu Grunde liegt, so möchten wir für denselben die Bezeichnung Pimanthren vorschlagen³⁾. Seine Bildung aus der Dextro-pimarsäure wurde seinerzeit durch die Abspaltung einer Isopropylgruppe und des Carboxyls zu erklären versucht. Nach diesem Mechanismus kann das Pimanthren naturgemäss nur aus einer Monocarbonsäure mit 20 oder aus einem Kohlenwasserstoff mit 19 Kohlenstoffatomen entstehen. Da die Analysenwerte und Sdpe. der zur Dehydrierung angewandten Verbindungen aus Manilakopal besser auf die um je ein Kohlenstoffatom ärmeren Homologen stimmen, so ist es möglich, dass die Dehydrierung hier durch Abspaltung einer Äthylgruppe vor sich geht. Es würde sich der Abbau der ursprünglich im Kopal enthaltenen Dicarbonsäure des Diterpentypus $C_{20}H_{30}O_4$ folgendermassen erklären lassen:



¹⁾ Ruzicka und Balas, Helv. 6, 689 (1923).

²⁾ Bezüglich der Konstitution ist vielleicht bemerkenswert, dass das Pimanthren nicht identisch ist mit dem 1,7-Dimethyl-phenanthren, das H. Meyer, Z. angew. Ch. 37, 769 (1924), durch Überhitzen der Dämpfe des Retens gewonnen hat.

³⁾ Scheiber und Wedel, Farbe und Lack, 1925, 50 und 64 (C. 1925, I. 1816), beschreiben das Erhitzen verschiedener Kopale (also ohne vorhergehende Aufarbeitung und Trennung in einzelne Bestandteile) mit Schwefel, und erwähnen, dass die Überführbarkeit des Kauri- und Manilakopals in Reten nicht ganz eindeutig sei, und bei anderen Kopalen direkt negativ war. Wir haben auch die Gesamtsäuren des Manilakopals mit Schwefel erhitzt und dabei nur das Methyl-äthyl-naphtalin erhalten. Die Ausbeute an letzterem war so gut, dass seine Entstehung auf eine ähnliche Zersetzung des betreffenden Ausgangskörpers hindeutet, wie sie auch beim trockenen Erhitzen stattfindet (vergl. darüber oben).

Jedenfalls ist durch die Bildung des Methyl-äthyl-naphtalins und des Pimanthrens nachgewiesen, dass das Kohlenstoffgerüst (oder im Falle des Methyl-äthyl-naphtalins wenigstens ein Teil des Kohlenstoffgerüsts) einiger Bestandteile des Manilakopals einen ähnlichen Aufbau aufweist wie bei den Sesquiterpenen und den Harzsäuren des Kolophoniums.

Während oben betont wurde, dass gewisse bei der Zersetzung der Manilakopalsäuren entstehende Kohlenwasserstoffe etwas kohlenstoffreicher und wasserstoffärmer sind, als der gewöhnlichen Terpenzusammensetzung $(C_5H_8)_x$ entspricht, so sind wiederum andere Zersetzungsprodukte, wie z. B. die Säuren $C_{15}H_{24}O_2$ und $C_{19}H_{30}O_2$ kohlenstoffärmer und wasserstoffreicher: sie entsprechen der Dihydrostufe des normalen Terpentypus. Es mag dadurch auch die schlechte Ausbeute an Pimanthren aus den Verbindungen, ca. C_{19-18} ihre Erklärung finden. Schon die Ausbeute an diesem Phenanthren-kohlenwasserstoff aus der normalen Terpenverbindung Dextro-pimarsäure ist ja recht gering und man beobachtet allgemein, dass die Ausbeute an Dehydrierungsprodukt beim Behandeln analoger Verbindungen mit Schwefel bei steigendem Wasserstoffgehalt abnimmt¹⁾.

Es ist von Interesse, auch die physikalischen Konstanten der genauer untersuchten und dehydrierten Zersetzungsprodukte der Manilakopalsäuren mit den Konstanten bekannter Terpenverbindungen zu vergleichen, worüber folgende Tabelle²⁾ näheren Aufschluss gibt:

	Sdp. (mm)	d_4^{20}	n_D^{20}
1. Kohlenwasserstoffe (bicyclisch).			
a. $C_{14}H_{22}$ aus Manilakopal . .	115° (12)	0,935	1,519
b. $C_{14}H_{22}$ aus Eudesmol ³⁾ . . .	125° (12)	0,911	1,506
c. $C_{15}H_{24}$ Sesquiterpene mit hydriertem Naphthalinring . . .	ca. 128° (12)	ca. 0,92	ca. 1,51
2. Carbonsäure-methylester (bicyclisch).			
a. $C_{16}H_{26}O_2$ aus Manilakopal . .	160° (12)	1,025	1,505
b. $C_{16}H_{24}O_2$ aus Costussäure ⁴⁾ .	170° (12)	1,024	1,510
3. Carbonsäure-methylester (tricyclisch).			
a. $C_{20}H_{32}O_2$ aus Manilakopal .	145° (0,3)	1,013	1,512
b. $C_{21}H_{32}O_2$ aus Dextro-primarsäure ⁵⁾	165° (0,3)	1,029	1,520

¹⁾ Vergl. das Verhalten des Tetrahydro-cadinens, Helv. 5, 357 (1926).

²⁾ Um besseren Vergleich zu ermöglichen, sind die Originalwerte auf ein gleiches Mass umgerechnet.

³⁾ Gewonnen durch Abbau des Eudesmols. Vergl. Capato, Diss. Zürich E. T. H. 1925, S. 31. ⁴⁾ Semmler und Feldstein, B. 47, 2435 (1914).

⁵⁾ Ruzicka und Balas, Helv. 6, 686 (1923).

ad. 1. Da die bekannten Sesquiterpene, denen der hydrierte Naphtalinring zu Grunde liegt, eine Dichte von ca. 0,92 aufweisen (1 c), die auch vom Apo-sesquiterpen 1 b nicht überschritten wird, so kann man die relativ hohe Dichte von 1 a vielleicht durch cis-trans-Isomerie des hydrierten Naphtalinringes erklären.

ad. 2. Während 2 a sicher ein hydriertes Naphtalinderivat ist, kennt man die Konstitution der einzigen bekannten bicyclischen Sesquiterpen-carbonsäure nicht näher.

Die bei unserer Untersuchung erzielten Ergebnisse sind auch geeignet, den technischen Prozess der Kopallackherstellung etwas zu beleuchten. Zur Herstellung von Lacken sind bekanntlich die Kopale infolge ihrer Schwerlöslichkeit nicht direkt brauchbar, sondern müssen zuerst je nach der Sorte eine gewisse Zeit lang auf Temperaturen von über 200° erhitzt werden, und dann wird im entscheidenden Momente das Verdünnungsmittel (Leinöl oder chinesisches Holzöl) zugefügt. Dieser Endpunkt der Kopalschmelze muss in allen Fällen empirisch festgestellt werden; wird die Erhitzungsdauer unterschritten, so ist die Schmelze nicht vollständig mit den Ölen mischbar, bei zu langem Erhitzen wird der Lack zu dünn. Die bei der Zersetzung des Manilakopals erzielten Resultate sind nun geeignet, diese Erscheinungen verständlich zu machen. Die im ursprünglichen Kopal enthaltenen Dicarbonsäuren (und ev. Polycarbonsäuren) sind in den Ölen nicht gut löslich und müssen durch Erhitzen teilweise decarboxyliert werden, wobei ein Gemisch von Monocarbonsäuren und Kohlenwasserstoffen entsteht. Dieses Erhitzen wird wohl in dem Momente abzubrechen sein, wenn die Dicarbonsäuren möglichst vollständig zersetzt sind, ohne dass sich schon zu viel Kohlenwasserstoff gebildet hat.

Die Lackschmelze ist also nicht — wie man früher vielfach geneigt war anzunehmen¹⁾ — ein hauptsächlich kolloidchemischer Prozess, sondern beruht auf einer gut definierten chemischen Umwandlung des Rohstoffes²⁾. Es geht damit natürlich, aber erst sekundär, auch eine Änderung des kolloiden Verhaltens vor sich.

Es ist beabsichtigt, auch die anderen Kopale einer ähnlichen systematischen Untersuchung zu unterziehen.

Der *Stiftung zur Förderung schweizerischer Volkswirtschaft durch wissenschaftliche Forschung*, die sowohl diese Arbeit wie auch den grössten Teil unserer Untersuchungen des Kolophoniums³⁾ durch Zuwendung reichlicher Mittel unterstützt hat, sei auch an dieser Stelle unser verbindlichste Dank ausgesprochen.

¹⁾ Vergl. z. B. *Wolff*, Z. angew. Ch. **35**, 555 (1922) und *Schlick*, C. **1922**, II. 1176.

²⁾ Die Annahme von *Morell*, *Varnishes and their Components*, London 1923, S. 123, dass die Verminderung der Säurezahl bei der Kopalschmelze auf einer teilweisen Anhydrierung beruhe, ist durch keine Beweise gestützt und nach obigen Ausführungen wohl gegenstandslos. Ebensowenig ist die Behauptung von *Wolff*, *Farbe und Lack*, **1924**, S. 360 und 405 (C. **1924**, II. 2704), dass die Kopalschmelze in einer teilweisen Decarboxylierung zu Kohlenwasserstoffen bestehe, während die ursprünglichen Harzsäuren nur depolymerisiert werden (also in der Kopalschmelze die gleichen Säuren, aber nur in einem anderen Polymerisationsgrad vorhanden seien) nur in ihrer ersten Hälfte richtig. Es ist jedenfalls nicht bewiesen, ob neben der Umwandlung der Dicarbonsäuren zu den Monocarbonsäuren auch noch eine Depolymerisierung stattfindet. Wir haben dagegen oben gezeigt, dass beim Schmelzprozess eine scheinbare „Depolymerisierung“ durch Sprengung von Kohlenstoffbindungen vor sich geht.

³⁾ Die betreffenden Arbeiten sind folgende: *Helv.* **5**, 315, 581 (1922); **6**, 662, 833, 1077, 1097 (1923); **8**, 632, 637 (1925).

Experimenteller Teil.

Analytische Daten des angewandten Kopals.

Der für diese Untersuchung benützte Manilakopal „weich“ wurde uns in liebenswürdiger Weise von den *Standard-Lackwerken* in *Altstetten* (bei *Zürich*) zur Verfügung gestellt, wofür auch hier bestens gedankt sei. Das Produkt wurde von den Fachleuten dieser Firma als typisches Muster dieser Kopalsorte bezeichnet, was auch durch einige analytische Bestimmungen bestätigt werden konnte. In folgender Tabelle sind die von uns gefundenen Werte entsprechenden, aus der Literatur entnommenen, gegenübergestellt:

	Beobachtet	Vergleichswerte
Säurezahl ¹⁾ direkt	141	136,6 ¹⁾ ; 134,4 ²⁾ ; 130–190 ³⁾
Verseifungszahl ⁴⁾ heiss . .	198	187,6 ¹⁾ ; ca. 190 ²⁾ ; etwas unter 200 ³⁾
Esterzahl ⁵⁾ berechnet . . .	57	51 ¹⁾ ; ca. 55 ²⁾ ; ca. 60–80 ³⁾

Der Kopal war auch in Übereinstimmung mit den Literaturangaben²⁾ in Alkohol und Äther weitgehend löslich (zu 80% und mehr). Genauere Angaben sind ohne Wert, da ein grosser Teil des „Unlöslichen“ aus mechanischen Beimengungen (wie Erde, Holz und anderen Pflanzenbestandteilen) besteht. Auch hängt die „Löslichkeit“ sehr von den eingehaltenen Bedingungen ab, so löst sich z. B. der fein gepulverte Manilakopal etwa in dem gleichen Volumen Äther fast vollständig zu einer dickflüssigen kolloiden Lösung auf, während beim Zusatz weiterer Mengen Äther wieder ein grosser Teil der Substanz gefällt wird.

Trennung des Manilakopals in saure und neutrale Bestandteile.

4,5 kg des in einer Kugelmühle fein gepulverten Kopals wurden mit einer Lösung von 1300 gr Kaliumhydroxyd in 40 l Wasser 24 Stunden geschüttelt und die entstandene Emulsion durch Filtrieren über Glaswolle von festen Bestandteilen befreit. Das Filtrat wurde einigemal mit je 5 l Äther ausgezogen und die ätherische Lösung solange (etwa zehnmal) mit Wasser ausgeschüttelt, bis vom letzteren keine Natriumsalze mehr gelöst werden. Nach dem Verdampfen des Äthers erhält man etwa 450 gr neutraler Bestandteile in Form eines ziemlich dünnflüssigen Öls. Etwa die gleiche Menge des Kopals ist sowohl in Äther

¹⁾ *A. Rudling*, C. **1903**, I. 1090.

²⁾ *Tschirch und Koch*, Arch. Pharm. **240**, 202 (1902).

³⁾ *Seeligmann-Ziecke*, Handbuch der Lack- und Firnisindustrie, Berlin 1923, S. 796–9.

⁴⁾ Gearbeitet wurde durch Einwirkung 0,1-n. alkoholischer Natronlauge auf die alkoholische Lösung des Kopals (Phenolphthalein).

⁵⁾ *Worstell*, C. **1903**, II. 918, machte darauf aufmerksam, dass die sogenannte Esterzahl des Manilakopals (Differenz zwischen der Verseifungszahl und der Säurezahl) nur durch Alkaliverbrauch infolge Autoxydation bedingt ist, Estergruppen dagegen nicht vorhanden seien.

wie in Natronlauge unlöslich und wurde teilweise bei obigem Filtrieren durch Glaswolle, teilweise aus einer Zwischenschicht zwischen Äther und Natronlauge gewonnen, Es sind dies, wie schon erwähnt wurde, grossenteils Fremdbestandteile.

Um das Gemisch der Säuren des Manilakopals in gut filtrierbarer Form zu gewinnen, wurde die alkalische Lösung auf 150 l verdünnt und dann unter kräftigem Rühren und allmählichem Zusatz von etwas mehr als der berechneten Menge Essigsäure gefällt. Der Niederschlag setzt sich bald gut ab, und wurde nach dem Abhebern der überstehenden Flüssigkeit auf einer Nutsche filtriert. Nach wiederholtem Auswaschen mit Wasser wurde das Produkt im Vakuum am Dampfbade getrocknet und besteht dann aus 3600 gr eines amorphen hellgefärbten, nicht klebrigen Pulvers, das also 80% des gesamten Kopals ausmacht.

Die so gewonnenen Säuren besitzen nicht mehr die gleiche Löslichkeit wie der ursprüngliche Kopal: sie sind wesentlich schwerer löslich geworden. So kann z. B. durch zweimaliges Auskochen mit je dem vierfachen Gewicht Äther nur kaum mehr als ein Drittel des Säuregemisches in Lösung gebracht werden. Durch weiteres zweimaliges Auskochen des ungelösten Rückstandes mit der je vierfachen Menge Acetons löst sich wieder ein Drittel. Alle diese Säuren stellen amorphe und schwer erstarrende Gemische dar. Bei Modifizierung obiger Behandlungsweise durch Änderung der bei einer Extraktion angewandten Menge des Lösungsmittels und der Temperatur ändert sich dieser Prozentsatz der in den einzelnen Lösungsmitteln löslicher Anteile. Die weitere Untersuchung zeigte, dass im schwererlöslichen Teil die höhermolekularen Säuren angehäuft sind.

Die neutralen Bestandteile.

Beim fraktionierten Destillieren erwiesen sich die oben erhaltenen 450 gr der neutralen Bestandteile als ein kontinuierlich siedendes Gemisch, dessen tiefersiedende Anteile dünnflüssig sind, während die höhersiedenden mit steigendem Sdp. zähflüssiger bis schliesslich ganz zähe werden. Auch die höchsten Anteile werden nicht fest. Zur Orientierung seien nur die Mengenverhältnisse dreier Siedeintervalle angegeben:

- | | | |
|----|-----------------|--------|
| 1. | 45—65° (12 mm) | 240 gr |
| 2. | 65—120° (12 mm) | 70 gr |
| 3. | 80—250° (1 mm) | 50 gr |

Die Fraktion 1, die nach *Brooks*¹⁾ aus Pinen und anderen Terpenen besteht, wurde nicht näher untersucht.

Fraktion 2 enthält die Geruchsträger des Kopals. Die bei weiterer Fraktionierung abgesonderten Anteile gaben nur Spuren eines Senicarbazon und wurden auch nicht eingehender untersucht.

Aus dem zwischen etwa 100—160 (1 mm) siedenden Anteil der Fraktion 3 konnte nach mehrstündigem Erhitzen mit Phtalsäure-an-

¹⁾ Philippine Journ. of Science 5, Sect. A. 171 (C. 1910, II. 1053).

hydrid in Benzollösung über die Phtalestersäure in einer Menge von etwa 3 gr ein primärer Sesquiterpen-alkohol isoliert werden, der zwischen 120—130° (0,3 mm) siedet. Beim Dehydrieren desselben mit Schwefel konnte kein pikratbildendes Produkt gewonnen werden.

0,1941 gr Subst. gaben 0,5802 gr CO₂ und 0,1860 gr H₂O

3,319 mgr Subst. gaben 9,920 mgr CO₂ und 3,29 mgr H₂O

0,0280 gr Subst. in 0,3615 gr Campher gaben nach der Methode von *Rast* eine Smp.-depression von 15°.

C ₁₅ H ₂₄ O	Ber. C 81,75	H 10,99%	Mol.-Gew. 220
	Gef. „ 81,50; 81,54	„ 10,72; 11,09%	„ „ 207

Über die Methylester der äther- und acetonlöslichen Manilakopalsäuren.

Vorversuche zeigten, dass sich bei Veresterung der Gesamtsäuren des Manilakopals nur etwa 30% der erhaltenen Ester im Hochvakuum destillieren lassen. Da dies auf den starken Gehalt hochmolekularer Säuren zurückzuführen ist, so wurden bei den Hauptversuchen nur die aceton- (einschliesslich der äther-) löslichen Säuren methyliert. Am geeignetsten erwies sich dazu die Behandlung der Silbersalze mit Methyljodid. Bei der Behandlung der Natriumsalze mit Dimethylsulfat oder beim Kochen der Säuren mit 10-proz. methylalkoholischer Schwefelsäure ist die Veresterung weniger weitgehend. So wird z. B. im letzteren Falle auch nach 12-tägigem Kochen nur ein Drittel der Säuren verestert. Da jedoch der destillierbare Anteil der nach den verschiedenen Methoden erhaltenen Ester annähernd die gleiche Zusammensetzung (nach Sdp. und Analyse) aufweist, so sei hier nur die Verarbeitung der über die Silbersalze hergestellten Ester näher beschrieben.

64 gr der aceton- und ätherlöslichen Säuren wurde mit 75 cm³ 20-proz. Natronlauge neutralisiert, und um sicher auch schwache Carboxylgruppen abzusättigen, wurden noch 25 cm³ der gleichen Natronlauge zugefügt. Die auf 2 Liter verdünnte Lösung wurde in eine Lösung von 90 gr Silbernitrat in 500 cm³ Wasser unter Umschütteln langsam eingegossen. Beide Lösungen waren vorher auf etwa 60° erwärmt. Das gut gewaschene Silbersalz wurde im Vakuum bei 60° zur Gewichtskonstanz getrocknet (bei höherem Erhitzen tritt leicht teilweise Zersetzung ein!) und mit 80 gr Methyljodid in ätherischer Lösung 15 Stunden gekocht. Das Abfiltrieren des Silberjodids macht meistens Schwierigkeiten. Anfangs geht ein Teil des Silberjodids, anscheinend in kolloider Lösung durch das Filter, das sich dann bald verstopft. Es empfiehlt sich entweder eine Trennung durch Zentrifugieren zu bewirken oder aber den Äther aus dem Gemische durch Verdampfen vollständig zu entfernen und dann den Rückstand mehrmals mit Methylalkohol auszukochen, wonach die Filtration glatt vor sich geht. Nach dem Verdampfen des Methylalkohols wurde der Rückstand wieder in Äther gelöst und mit verdünnter Natronlauge und Wasser ausgeschüttelt. Es wird so annähernd die der angewandten Ausgangssäure gleiche Gewichtsmenge an Ester erhalten.

Da nun dieses Estergemisch nicht vollständig destillierbar ist, wurde geprüft, ob es vielleicht noch unveresterte Carboxylgruppen enthalte und durch andere Methylierungsmittel weiter methylierbar sei. Der Methoxylgehalt des im Hochvakuum bei 100° zur Gewichtskonstanz getrockneten Estergemisches war bei zwei Bestimmungen 12,21 und 12,46%. Nach der Behandlung einer Probe mit Diazomethan in ätherischer Lösung wurde ein Methoxylgehalt von 12,90% und nach weiterem Kochen der Substanz mit Silberoxyd und Methyljodid ein solcher von 12,93% beobachtet.

Von diesem Estergemisch lässt sich annähernd die Hälfte im Hochvakuum überdestillieren. Die tiefst siedenden Anteile besitzen etwa die Konsistenz von Glycerin und mit steigendem Sdp. nimmt auch die Zähflüssigkeit zu. Alle Fraktionen sind schwach gelb gefärbt. Bei wiederholter fraktionierter Destillation sinkt der Sdp. der tiefsten Anteile mit zunehmender Befreiung von den höhersiedenden Anteilen. Dieses Sinken des Sdp. beruht nicht etwa auf einer Zersetzung, denn aus den höheren Anteilen können bei wiederholter Destillation keine leichter flüchtigen Anteile abgeschieden werden.

Bei dreimaliger Fraktionierung von 85 gr des ersten Destillats wurden folgende Anteile abgetrennt:

1. 120–160° bei 0,3 mm 22 gr
2. 160–190° „ „ „ 23 gr
3. 190–220° „ „ „ 38 gr

Etwa 30 gr der Fraktion 3 sieden bei 200–210°. Zur Analyse wurden die einzelnen Anteile noch weiter zerlegt. Da aber so zu keinen einheitlichen Substanzen zu gelangen war, seien in folgender Zusammenstellung die Analysenwerte¹⁾ einiger Fraktionen zur Orientierung angegeben:

Sdp.	%C	%H	%CH ₃ O	Mol.-Gew. ²⁾
a. 118–125° (0,3 mm) .	77,4	10,3	10,8	—
b. 150–151° (0,3 mm) .	78,3	10,3	10,5	—
c. 160–165° (0,5 mm) .	77,8	10,1	11,4	280
d. 180–190° (0,5 mm) .	75,0	10,0	13,9	350
e. 207–208° (0,5 mm) .	74,3	9,7	14,1	380
C ₁₆ H ₂₆ O ₂ Ber.	76,8	10,4	12,4	—
C ₁₇ H ₂₈ O ₂ „	77,2	10,7	11,7	264
C ₁₈ H ₂₈ O ₂ „	78,2	10,2	11,2	276
C ₂₅ H ₃₈ O ₄ „	74,6	9,5	15,4	402

Von Fraktion a wurden noch folgende Konstanten bestimmt:

$$d_4^{15} = 1,10; \quad n_D^{15} = 1,5057; \quad M_D \text{ ber. für } C_{17}H_{28}O_2 \bar{1} = 77,49; \text{ gef.} = 77,67$$

Der so gefundenen Molekularrefraktion kommt infolge der Abweichung des Methoxylgehaltes vom theoretischen Wert nur eine

¹⁾ Es handelt sich fast ausschliesslich um Durchschnittswerte mehrerer Bestimmungen. ²⁾ Bestimmt nach der Campher methode von *Rast*.

bedingte Bedeutung zu. Es könnte sich danach um eine bicyclische einfach ungesättigte Substanz handeln.

Einzelne obiger Fraktionen wurden mit alkoholischer Lauge in der Wärme verseift; die so gewonnenen Säuren zeigten keine Neigung zur Krystallisation.

Über die äther- und acetonunlöslichen Manilakopalsäuren.

Die amorphe feste Substanz ist in den gebräuchlichen Lösungsmitteln schwer löslich. Am besten löst sie sich in heissem Eisessig, etwas schwerer in heissem Alkohol, sehr schwer in heissem Xylol, Essigester oder Aceton, ganz unlöslich in Chloroform. Es wurde nun versucht durch verschiedenartiges Behandeln mit Lösungsmitteln daraus Analysenpräparate herzustellen, um wenigstens die Zusammensetzung des Gemisches kennen zu lernen. Um die Autoxydation zu vermeiden wurde das Kochen unter Kohlendioxyd ausgeführt.

Auch nach 14-täg. Extrahieren mit absolutem Alkohol im Soxhlet-Apparate wurden immer noch geringe Anteile gelöst. Der konzentrierte alkoholische Extrakt gibt beim Versetzen mit Methylalkohol eine gallertartige Fällung. Die Filtrate gaben beim Konzentrieren und erneuten Zusatz von Methylalkohol weitere Mengen der amorphen Fällung mit ähnlichen Eigenschaften. Zur Reinigung wurde die Substanz zweimal aus Eisessig umgelöst, dann in sehr verdünnter Natronlauge gelöst und mit Eisessig gefällt. Der mit Wasser gut gewaschene farblose voluminöse Niederschlag wurde bei 100° im Hochvakuum bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Das so erhaltene farblose Pulver beginnt bei ca. 275° unter Zersetzung unscharf zu schmelzen (Säure a). Die alkoholischen Mutterlaugen enthalten tiefschmelzende amorphe Produkte, deren Verarbeitung nicht lohnend schien.

Die Extraktion mit Alkohol liess die Hauptmenge des Säuregemisches ungelöst. Dieser Rückstand wurde sechsmal mit Eisessig ausgekocht. Die Extraktion geht nur sehr mühsam vonstatten, da die Entstehung einer kompakten schmierigen Masse den Angriff des Lösungsmittels erschwert. Mindestens die Hälfte der Säuren bleibt auch so ungelöst. Die Eisessiglösungen lieferten beim Erkalten ein schwach gefärbtes Pulver, das nach zweimaligem Umlösen aus Eisessig, darauffolgendem Lösen in wässrigem Alkali und Fällen mit Essigsäure ein farbloses amorphes Pulver liefert, welches einen Zersetzungspunkt von über 260° zeigt (Säure b). Ein Gemisch mit der durch Alkoholextraktion gewonnenen Substanz besitzt einen bei ca. 265° liegenden Zersetzungspunkt.

In folgendem seien die Analysen und die Äquivalentgewichte der beiden Substanzen, bestimmt durch Titration mit 0,1-n. Natronlauge in Gegenwart von Phenolphthalein (wobei ein wenig scharfer Umschlag eintritt), angeführt:

$(C_{20}H_{30}O_2)_x$	Ber. C 79,41;	H 10,01%	Äquiv.-Gew. 300
	Gef. a. 79,1; b. 78,5	„ a. 10,1; b. 10,0%	„ „ a. 305; b. 300

Zersetzung der Manilakopalsäuren durch trockene Destillation.

Die trockene Destillation der Manilakopalsäuren wurde in Portionen von etwa 80 gr durchgeführt. Um das lästige Schäumen während der Destillation zu vermeiden, wurde zunächst ohne Vakuum im schwachen Kohlendioxidstrom von 250—300° bis zum Aufhören der anfangs starken Gasentwicklung erhitzt. Die Destillation wurde im Hochvakuum durchgeführt, wobei schliesslich im Metallbade bis auf ca. 330° erhitzt wurde. Das Destillat wurde durch Natronlauge in saure und neutrale Bestandteile getrennt. So erhielt man aus 2200 gr der Gesamtsäuren 480 gr saures und 530 gr neutrales Destillat. Der Rest blieb bei der Zersetzung als Destillationsrückstand (Zersetzung a).

Bei einem anderen Versuch wurden 98 gr der ätherunlöslichen, aber acetone löslichen Säuren durch Erhitzen bis auf 400° zersetzt und dabei 35,5 gr neutrale und 27,4 gr saure Zersetzungsprodukte erhalten (Zersetzung b).

Die neutralen Anteile wurden durch nochmalige Destillation in verschiedene Fraktionen zerlegt, wobei ein von etwa 100° (12 mm) bis gegen 300° (0,5 mm) kontinuierlich siedendes Destillat erhalten wurde. In folgender Zusammenstellung seien die prozentuellen Anteile der einzelnen Fraktionen angegeben:

Zersetzung a:		Zersetzung b:	
1. Sdp. 100—140° (12 mm)	14%	1. Sdp. 70— 90° (0,5 mm)	15%
2. „ 110—150° (0,3 mm)	29%	2. „ 90—120° „ „	7%
3. „ 150—160° „ „	15%	3. „ 120—145° „ „	12%
4. „ 160—260° „ „	23%	4. „ 145—220° „ „	28%
5. „ 260—300° „ „	19%	5. „ 220—300° „ „	38%

Die sauren Anteile der Zersetzung a wurden noch nicht untersucht, die der Zersetzung b wurden dagegen durch Behandlung des Silbersalzes¹⁾ mit Methyljodid in die Methyl ester übergeführt, bei deren Destillation folgende Fraktionen abgetrennt wurden:

1. Sdp. 150—160° (12 mm)	5%	des Gesamttesters
2. „ 160—190° „ „	50%	„ „
3. „ 190—210° „ „	25%	„ „
4. „ 210—250° „ „	20%	„ „

Analyse der neutralen Zersetzungsprodukte der Manilakopalsäuren.

Zersetzung b. Nach mehrmaliger fraktionierter Destillation wurden folgende Anteile zur Analyse abgetrennt:

1. Sdp. 115—117° (12 mm)	Gef. C 88,3	H 11,4	Mol.-Gew. 220
	C ₁₄ H ₂₂	Ber. „ 88,5	„ 11,5 „ „ 190
	C ₁₅ H ₂₄	Ber. „ 88,2	„ 11,8 „ „ 204

¹⁾ Die Darstellung des Silbersalzes geschieht zweckmässig durch Fällung in warmer Lösung.

2. Sdp.	123—125° (12 mm)	Gef. C 88,4	H 11,5	Mol.-Gew.	190
3. „	184—187° (0,3 mm)	Gef. „ 88,6	„ 10,7	„ „	300
		C ₂₃ H ₃₄ Ber. „ 88,9	„ 11,0	„ „	310
4. „	215—225° (0,3 mm)	Gef. „ 89,0	„ 10,7	„ „	430
		C ₂₈ H ₄₀ Ber. „ 89,4	„ 10,6	„ „	376
		C ₂₉ H ₄₂ Ber. „ 89,1	„ 10,8	„ „	390
5. „	230—250° (0,3 mm)	Gef. „ 89,1	„ 10,8	„ „	490
		C ₃₈ H ₅₈ Ber. „ 89,0	„ 11,0	„ „	510

Zersetzung a. Von derselben wurde nur der tiefste Anteil, der mit der Analysenfraction 1 von b identisch ist, näher untersucht. Die Hauptfraction desselben siedet bei etwa 115° (12 mm).

$$d_4^{17} = 0,9371; n_D^{17} = 1,5201; M_D \text{ ber. für } C_{14}H_{22} \sqrt{2} = 61,52; \text{gef.} = 61,65$$

	Gef. C 88,3	H 11,3%
C ₁₄ H ₂₂	Ber. „ 88,5	„ 11,5%

Bei der katalytischen Hydrierung dieses Kohlenwasserstoffs in Gegenwart von Platinmohr in Essigesterlösung wurden 2 Mol. Wasserstoff aufgenommen, wie nach der Molekularrefraktion zu erwarten war. Der Kohlenwasserstoff C₁₄H₂₂ ist also bicyclisch doppelt ungesättigt. Das Hydrierungsprodukt siedet bei 115° (12 mm)

	Gef. C 86,5	H 13,4%
C ₁₄ H ₂₆	Ber. „ 86,6	„ 13,4%

$$d_4^{24} = 0,9010; n_D^{24} = 1,4860; M_D \text{ ber. für } C_{14}H_{26} = 62,45; \text{Gef.} = 61,81$$

Dehydrierung der neutralen Zersetzungsprodukte der Manilakopalsäuren.

1. Gewinnung eines Methyl-äthyl-naphtalins C₁₃H₁₄.

Die bei 100—150° (12 mm) siedenden Kohlenwasserstoffe geben beim Erhitzen mit der halben Gewichtsmenge Schwefel auf 180—250° ein Dehydrierungsprodukt, das bei 110—160° (12 mm) siedet und beim Versetzen mit dem halben Gewicht Pikrinsäure in alkoholischer Lösung in reichlicher Menge orange gefärbte Nadeln eines Pikrats abscheidet. Dasselbe schmilzt nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 138° und ändert bei weiterem Umlösen den Smp. nicht.

3,170 mgr Subst.	gaben 6,650 mgr CO ₂ und 1,28 mgr H ₂ O
2,038 mgr Subst.	gaben 0,202 cm ³ N ₂ (21,5° und 727 mm)
C ₁₃ H ₁₄ · C ₆ H ₃ O ₇ N ₃	Ber. C 57,12 H 4,28 N 10,52%
	Gef. „ 57,27 „ 4,51 „ 10,98%

Das Styphnat schmilzt bei 131° und ist heller orange gefärbt als das Pikrat.

4,973 mgr Subst.	gaben 10,12 mgr CO ₂ und 1,99 mgr H ₂ O
4,422 mgr Subst.	gaben 9,00 mgr CO ₂ und 1,72 mgr H ₂ O
C ₁₃ H ₁₄ · C ₆ H ₃ O ₈ N ₃	Ber. C 55,99 H 4,02%
	Gef. „ 55,50; 55,51 „ 4,47; 4,35%

Der aus dem reinen Pikrat durch Erwärmen mit Natronlauge regenerierte Naphtalin-kohlenwasserstoff siedet bei 140° (12 mm) als farbloses Öl.

	0,1664 gr Subst.	gaben 0,5602 gr CO ₂ und 0,1240 gr H ₂ O
	C ₁₃ H ₁₄	Ber. C 91,71 H 8,29%
		Gef. „ 91,81 „ 8,33%

$$d_4^{18} = 1,011; n_D^{18} = 1,6082; M_D \text{ ber. für } C_{13}H_{14} \sqrt{5} = 55,32; \text{gef.} = 58,09$$

Danach berechnet sich für $EM_D = 2,77$ und für $E\Sigma_D = 1,63$. Diese Werte stehen mit denen für Cadalin und Eudalin gefundenen im Einklang¹⁾.

Merkwürdigerweise lässt sich auch aus den bei 130—150° (0,3 mm) siedenden neutralen Zersetzungsprodukten beim Dehydrieren mit Schwefel ein Dehydrierungsprodukt gewinnen, wovon ein beträchtlicher Teil²⁾ bei 130—160° (12 mm) siedet und in geringer Menge das Pikrat des $C_{13}H_{14}$ liefert. Es liegt hier vielleicht eine Spaltung des höhermolekularen Ausgangskohlenwasserstoffs durch Erhitzen mit Schwefel vor.

Oxydation des $C_{13}H_{14}$. Eine Oxydation mit Salpetersäure nach dem von *Ruzicka* und *Stoll*³⁾ beim Eudalin eingehaltenen Verfahren führte zu einer stark verschmierten, stickstoffhaltigen Säure. Es wurde daher nach *Weissgerber* und *Kruber*⁴⁾ mit Kaliumferricyanid oxydiert. 1,7 gr des Kohlenwasserstoffs wurden mit 200 gr Kaliumferricyanid und 35 gr Kaliumhydroxyd in 500 cm³ Wasser bei 60° geschüttelt. Nach 2 Tagen wurden weitere 80 gr Kaliumferricyanid und 14 gr Kaliumhydroxyd und nach 4 Tagen wieder 40 bzw. 7 gr der beiden Reagentien zugesetzt und im ganzen etwa 70 Stunden während 10 Tagen geschüttelt. Es kann danach etwa die Hälfte des unveränderten Kohlenwasserstoffs durch Ausziehen mit Äther regeneriert werden, während nach dem Ansäuern und erschöpfenden Extrahieren mit Äther das Oxydationsprodukt als fast farbloses Pulver gewonnen wurde. Durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus Methylalkohol und dann aus Eisessig wird die Naphtalin-dicarbonsäure in Form eines feinkrystallinischen Pulvers vom Smp. 310° erhalten.

3,765 mgr Subst. gaben 9,210 mgr CO₂ und 1,38 mgr H₂O

$C_{12}H_8O_4$ Ber. C 66,67 H 3,71%
Grf. „ 66,74 „ 4,10%

Zum Vergleich sind in folgender Tabelle die Smp. der bekannten Naphtalin-dicarbonsäuren zusammengestellt:

Carboxyle in	Smp.	Literatur
1,2 -	175°	<i>Cleve</i> , B. 25 , 2475 (1892).
1,4 -	310°	<i>Scholl</i> und <i>Neumann</i> , B. 55 , 121 (1922).
1,5 -	über 280°	<i>Moro</i> , B. 29 , R. 516 (1897).
1,6 -	315°	<i>Ruzicka</i> und <i>Rudolph</i> , Privatmitt.
1,7 -	265°	<i>Ruzicka</i> und <i>Stoll</i> , Helv. 5 , 932 (1922).
1,8 -	266°	<i>Behr</i> und <i>Dorp</i> , A. 172 , 266 (1874).
2,3 -	239°	<i>F. Mayer</i> , Privatmitt.

¹⁾ Helv. **4**, 508 (1921); **5**, 363 (1922).

²⁾ Ein etwas grösserer Teil siedet oberhalb dieser Temperatur und liefert das Pimanthren.

³⁾ Helv. **5**, 931 (1922).

⁴⁾ B. **52**, 352 (1919).

Mit der 1,4-¹⁾ und der 1,6-Dicarbonssäure gibt unser Produkt Smp.-Depressionen. Die 1,5-Dicarbonssäure war uns nicht zugänglich.

2. Gewinnung des Pimanthrens C₁₆H₁₄.

Die Isolierung dieses Phenanthren-kohlenwasserstoffs gelang beim Erhitzen der bei 130—150° (0,3 mm) siedenden Kohlenwasserstoffe von der Zersetzung der Manilakopalsäuren mit der halben Gewichtsmenge Schwefel. Es wurde schon oben erwähnt, dass die unter 160° (12 mm) siedenden Anteile der Dehydrierungsprodukte das Methyl-äthyl-naphtalin enthalten. Die bei 170—200° (12 mm) siedende Fraktion des Dehydrierungsprodukts enthält das Pimanthren, das in folgender Weise isoliert wurde. 5 gr der erwähnten Fraktion wurde in alkoholischer Lösung mit 0,5 gr Pikrinsäure versetzt und die tiefbraune Lösung verdunsten gelassen. Das nach mehrtägigem Stehen abgeschiedene Gemisch des Pikrats mit Pikrinsäure wurde zur Abtrennung des Öls auf Ton gestrichen und die fast ölfreien Krystalle durch Erwärmen mit Natronlauge zerlegt. Das durch Ausziehen mit Petroläther gewonnene rohe Pimanthren (0,2 gr) krystallisiert fast vollständig und liefert mit der berechneten Menge Pikrinsäure ein nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 131° schmelzendes Pikrat, in Form eines gelben aus feinen Nadelchen bestehenden Pulvers, das nach der Mischprobe mit dem gleich schmelzenden, aus der Dextro-pimarsäure gewonnenen Pimanthren-pikrat²⁾ identisch ist.

3,885 mgr Subst. gaben 8,660 mgr CO₂ und 1,46 mgr H₂O

2,591 mgr Subst. gaben 0,221 cm³ N₂ (20°, 720 mm)

2,065 mgr Subst. gaben 0,179 cm³ N₂ (17°, 727 mm)

C₁₆H₁₄ · C₆H₃O₇N₃ Ber. C 60,66 H 3,95 N 9,65%

Gef. „ 60,81 „ 4,20 „ 9,41; 9,76%

Der aus dem Pikrat regenerierte Kohlenwasserstoff schmolz nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 86° und war nach der Mischprobe mit dem Pimanthren aus Dextro-pimarsäure identisch. Es wurde daraus weiter das Chinon und das Chinoxalin hergestellt, die gleichfalls nach Smp. und Mischprobe mit den Präparaten aus Dextro-pimarsäure identisch waren³⁾.

Auch aus der bei 150—160° (0,3 mm) siedenden Fraktion der neutralen Zersetzungsprodukte der Manilakopalsäuren lässt sich etwas Pimanthren gewinnen. Dagegen lieferten die noch höher siedenden Fraktionen der Zersetzungs-kohlenwasserstoffe kein pikratbildendes Dehydrierungsprodukt.

Anschließend sei erwähnt, dass auch versucht wurde, die Gesamtsäuren des Manilakopals direkt mit Schwefel zu dehydrieren, wobei jedoch nur das Pikrat des Methyl-äthyl-naphtalins erhalten werden konnte.

¹⁾ Herrn Prof. Dr. Fritz Mayer in Frankfurt sagen wir auch an dieser Stelle unseren besten Dank für die Überlassung einer Probe dieser Dicarbonssäure. Vgl. B. 55, 2940 (1922).

²⁾ Helv. 6, 689 (1923).

³⁾ Helv. 6, 689 (1923).

Analyse und Dehydrierung der Methylester der sauren Zersetzungsprodukte der Manilakopalsäuren.

Die auf Seite 974 beschriebenen Methylester wurden einer mehrmaligen fraktionierten Destillation unterzogen, wonach folgende 2 Analysenfraktionen abgetrennt wurden:

1. Sdp. 159—162° (12 mm)
2. „ 145—146° (0,3 mm)

Fraktion 1.

$C_{15}H_{24}O_2$	Ber. C	76,3	H	10,2%
$C_{16}H_{26}O_2$	Ber. „	76,8	„	10,4%
	Gef. „	76,4	„	10,1%

$$d_4^{16} = 1,028; \quad n_D^{16} = 1,5071; \quad M_D \text{ ber. für } C_{15}H_{24}O_2 \overline{1} = 68,25; \quad \text{gef.} = 68,39$$

$$M_D \text{ ber. für } C_{16}H_{26}O_2 \overline{1} = 72,87, \quad \text{gef.} = 72,45$$

7,5 gr dieses Esters wurden mit 4,5 gr Schwefel (4 Atom) dehydriert. Die bei 130—160° (12 mm) siedenden Anteile der Dehydrierungsprodukte lieferten reichliche Mengen eines Pikrats, das nach Umkrystallisieren aus Alkohol bei 138° schmolz und nach der Mischprobe mit dem aus den neutralen Zersetzungsprodukten der Manilakopalsäuren gewonnenen Pikrat des Naphtalin-kohlenwasserstoffs $C_{13}H_{14}$ identisch ist.

Fraktion 2.

$C_{19}H_{30}O_2$	Ber. C	78,6	H	10,3%
$C_{20}H_{32}O_2$	Ber. „	79,0	„	10,5%
$C_{21}H_{34}O_2$	Ber. „	79,2	„	10,7%
	Gef. „	78,8	„	10,5%

$$d_4^{22} = 1,010; \quad n_D^{22} = 1,5113; \quad M_D \text{ ber. für } C_{19}H_{30}O_2 \overline{2} = 86,26; \quad \text{gef.} = 86,06$$

$$M_D \text{ ber. für } C_{20}H_{32}O_2 \overline{2} = 90,88; \quad \text{gef.} = 90,30$$

$$M_D \text{ ber. für } C_{21}H_{34}O_2 \overline{2} = 95,50; \quad \text{gef.} = 94,46$$

5 gr der bei 140—160° (0,3 mm) siedenden Esterfraktion wurden mit 3 gr Schwefel (6 Atom) dehydriert und aus dem destillierten Dehydrierungsprodukt in der oben beschriebenen Weise das Pimanthren-pikrat isoliert. Es schmolz bei 130° und war nach der Mischprobe mit dem Pimanthren-pikrat aus Dextro-pimarsäure identisch.

Zürich, Chemisches Institut der Eidgen. Techn. Hochschule.

Untersuchungen über organische Phosphorsäureverbindungen VI. Eine Eisenbestimmungsmethode III

von Fritz Zetzse und Marcel Nachmann.

(12. X. 26.)

In den vorhergehenden Abhandlungen¹⁾ konnten wir zeigen, dass die Eisenbestimmung mit Hilfe der Bis-p-chlorphenyl-phosphorsäure befriedigende Ergebnisse gegeben hatte. Wir bedienten uns dabei des Ferrisalzes der Bis-p-chlorphenyl-phosphorsäure als Abscheidungs- und des Ferrioxydes als Bestimmungsform. Der Gedanke lag nahe, das Salz selbst als Bestimmungsform zu nehmen. Abgesehen von der Vereinfachung der Methode — es wird eine Reihe von Operationen: die Umwandlung in Ferrihydroxyd usw., vermieden — hätte das Verfahren den Vorteil, durch bedeutende Vergrößerung der Molekel eine gravimetrische Bestimmung für kleine Eisenmengen zu ermöglichen, da ein Atomgewicht Eisen verachtzehnfacht wird, wenn es als Ferrisalz der Bis-p-chlorphenyl-phosphorsäure zur Wägung kommt.

Unsere in dieser Richtung angestellten Versuche gaben anfangs völlig falsche Werte, die in der Schwierigkeit begründet lagen, ein reines Ferrisalz zu erhalten. Da als obere Grenze beim Trocknen wegen der Zersetzlichkeit des Ferrisalzes etwa 110° in Frage kam, musste dieses durch Auswaschen rein erhalten werden, zumal auch kleine Mengen Salzsäure beim Trocknen das Salz zersetzen und das Papierfilter, dessen Benützung wir auch hier vorteilhaft fanden, angreifen. Nun erwähnten wir bereits früher, dass das Ferrisalz durch Wasser ziemlich rasch hydrolysiert wird. Gutes Auswaschen ist aber durch die Gegenwart überschüssiger, vom Ferrisalz zudem eingeschlossener, schwerlöslicher Bis-p-chlorphenyl-phosphorsäure unbedingt nötig. Durch Waschen mit kaltem oder warmem Wasser kamen wir trotz vieler Bemühungen nicht zum Ziel. Hochprozentiger Alkohol lässt das feuchte Salz, wie wir auch schon erwähnten, durch das Filter laufen. Dagegen gelingt es mit 40—45 Vol.-proz. Alkohol beide Übelstände zu vermeiden und, wie folgende Zusammenstellung zeigt, einigermaßen befriedigende Werte zu erhalten.

Zur Ausführung der Analysen sei bemerkt, dass bei diesen kleinen Eisenmengen, die in Form von Ferrichloridlösungen vorlagen, auch entsprechend weniger Fällungsmittel genommen wurde. Bei einem Gehalte unter 10 mgr Fe scheidet sich das Ferrisalz erst nach ungefähr halbstündigem Verweilen auf dem Wasserbade aus. Zur völligen Abscheidung lässt man noch ungefähr zwei Stunden nach dem Abkühlen

¹⁾ Helv. 9, 420, 705 (1926).

stehen. Filtriert und gewogen wurde in 11 cm Filtern nach vierstündigem Trocknen bei 105°. Filter und Substanz wurden in geschlossenen Wägegläsern zur Wägung gebracht. Nach der Fällung wurden die Niederschläge mit ungefähr 55 cm³ n. Salzsäure, 70—100 cm³ Wasser und 60—100 cm³ 40 Vol.-proz. Alkohol ausgewaschen.

	Fe angew. mgr	gef. gr Salz	Fe gef. mgr	Diff. mgr	Diff. %	Gefällt in cm ³ Flüssigkeit
1	37,14	0,6734	37,23	+ 0,09	+ 0,2	140
2	37,14	0,6776	37,46	+ 0,32	+ 0,9	140
3	16,51	0,3057	16,90	+ 0,39	+ 2,4	119
4	16,51	0,2969	16,42	- 0,09	- 0,4	123
5	16,54	0,3030	16,83	+ 0,29	+ 1,3	113
6	4,140	0,0734	4,058	- 0,073	- 2,0	140
7	4,140	0,0762	4,213	+ 0,073	+ 1,8	137
8	4,132	0,0761	4,206	+ 0,074	+ 1,8	135
9	2,476	0,0460	2,543	+ 0,067	+ 2,7	183
10	2,476	0,0442	2,444	- 0,032	- 1,3	123
11	0,825	0,0134	0,741	- 0,084	- 10,2	203

Diese Bestimmungsform dürfte besonders für kleine Eisenmengen geeignet sein, da das Auswaschen des sehr voluminösen Niederschlags mit Alkohol bei Mengen über 0,04 gr Eisen recht langwierig ist.

Bern, Institut für organische Chemie.

Die katalytische Hydrierung einiger Cyanverbindungen

von H. Rupe und Alfons Heckendorn.

(13. X. 26.)

In verschiedenen Arbeiten, die aus unserem Laboratorium hervorgegangen sind, ist gezeigt worden, dass bei der katalytischen Hydrierung von Cyanverbindungen mit Wasserstoff und Nickel (bei gewöhnlicher Temperatur und ohne Überdruck) mehrere Hydrierungsprodukte entstehen können. Das erste Produkt ist in allen Fällen ein Aldim; bleibt die Reduktion hier stehen, so kann durch Hydrolyse daraus ein Aldehyd gebildet werden, oder aber man erhält ein primäres oder ein sekundäres Amin. Als eine Regel hatte sich bereits herausgestellt, dass rein aliphatische Nitrile oder solche vom Typus des Benzylcyanides überwiegend, manchmal sogar ausschliesslich sekundäre Amine liefern; zweitens, dass eine Aminogruppe im Benzolkern die Reduktion einer Cyangruppe vollständig verhindern kann¹⁾. Um weitere Aufschlüsse über

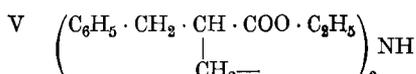
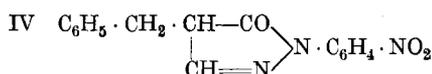
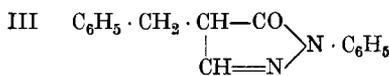
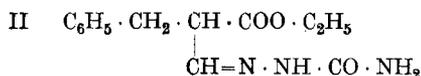
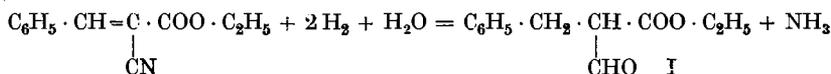
¹⁾ Helv. 8, 838 (1925).

den Einfluss der Konstitution der Nitrile auf den Gang der Hydrierung zu erhalten, sind von uns einige ungesättigte und Keto-Cyanderivate reduziert worden.

1. Reduktion von Benzyliden-cyanessigester.

Die Reduktion von Benzyliden-cyanessigester, welche sehr glatt verlief, ergab als Hauptprodukt einen Aldehyd, den Halbaldehyd des Benzyl-malonsäure-esters (I), der in einer Ausbeute von 80% erhalten wurde. Er wurde durch ein Semicarbazon (II) charakterisiert; mit Phenylhydrazin entstand daraus das 1-Phenyl-4-benzylpyrazolon (III) und mit p-Nitro-phenylhydrazin ein entsprechendes Paranitrokörper (IV). Da aus den Analysen des Reduktionsproduktes und seiner Derivate nicht mit Sicherheit festgestellt werden konnte, ob die ursprüngliche Doppelbindung des Benzylidenderivates ebenfalls reduziert worden war, wurde auch Benzyl-cyanessigester hydriert; dabei entstand genau der gleiche Aldehyd, wodurch bewiesen ist, dass auch die Doppelbindung hydriert wurde.

Als Nebenprodukt entstand bei dieser Hydrierung in kleiner Menge eine Base, die sehr wahrscheinlich das sekundäre Amin von der Formel (V) ist.



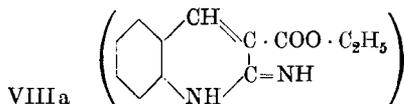
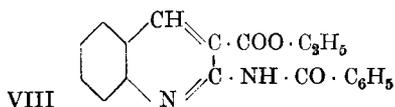
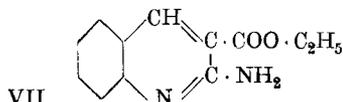
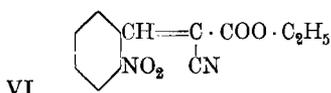
2. Reduktion von o-Nitrobenzyliden-cyanessigester (Formel VI).

Die allgemeine Bedeutung der oben gegebenen Regel über den reduktionsverhindernden Einfluss einer Aminogruppe im Benzolkern zeigt sich auch hier bestätigt: Zuerst wird die Nitrogruppe reduziert, die Cyangruppe aber nicht, ebensowenig die Kohlenstoffdoppelbindung. Das Amidocyanderivat aber kondensiert sich zu einem Ring, zum 2-Aminochinolin-3-carbonsäure-ester (VII). Der Körper ist eine ziemlich starke Base; es wurde ein Chlorhydrat, ein Pikrat und ein Benzoylderivat (VIII) aus ihm dargestellt; der Ester dieser Aminosäure liess sich sauer und alkalisch verseifen; die Säure selbst, über das Magnesiumsalz gereinigt, schmilzt ausserordentlich hoch.

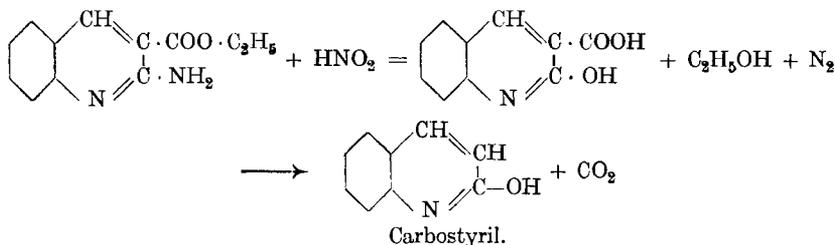
In der Kälte reagiert salpetrige Säure nicht mit dem Amin. Hierzu ist zu bemerken, dass nach den schönen Arbeiten von *Tschitschibabin*¹⁾ Verbindungen vom Typus des α -Aminopyridins tautomer reagieren

¹⁾ C. 1916, II, 228; B. 54, 814 ff. (1921); B. 55, 998 (1922).

können (siehe Formel VIIIa der tautomeren Verbindung); aber auch α -Aminopyridin reagiert nicht glatt mit salpetriger Säure, es entsteht weder ein Nitrosamin noch ein Diazosalz.



Erwärmt man aber unseren Aminoester in salzsaurer Lösung mit Nitrit, so entsteht quantitativ die schon von *Friedländer*¹⁾ dargestellte β -Carbostyryl-carbonsäure.



Hier hat also gleichzeitig auch Verseifung stattgefunden. Durch vorsichtiges Erhitzen konnte die Säure in Carbostyryl verwandelt werden.

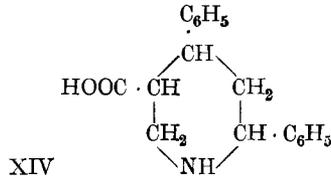
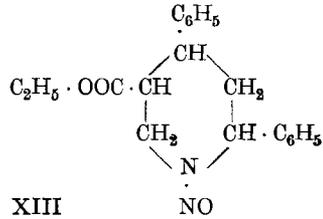
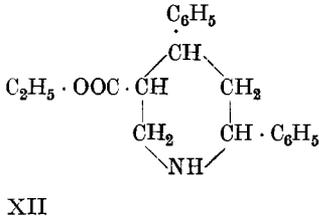
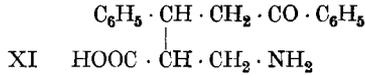
3. Reduktion von γ -Benzoyl- β -phenyl- α -cyanbuttersäure-äthylester.

Bei der Hydrierung dieses Körpers (IX) entstanden hauptsächlich zwei Verbindungen; in kleinerer Menge, durch Überführung der Cyan-Gruppe in die primäre Aminogruppe, der Äthylester der α -Methyl-amino- β -phenyl- γ -benzoylbuttersäure (X), von welchem ein Chlorhydrat, ein Pikrat und ein Pikrolonat dargestellt werden konnten. Die durch Verseifung erhaltene Aminosäure (XI), welche ein sehr schönes Chlorhydrat liefert, konnte mit einiger Mühe rein dargestellt werden.

In grösserer Menge entsteht bei dieser Hydrierung eine ringförmige Substanz, der Äthylester der 1,3-Diphenyl-piperidin-4-carbonsäure (XII). Die äusserst stark ausgeprägten basischen Eigenschaften der Stammsubstanz, des Piperidins, sind hier durch die beiden Phenylgruppen und den Carbäthoxylrest stark abgeschwächt worden. Da der Körper gegen Kaliumpermanganat und Brom widerstandsfähig ist, kann angenommen werden, dass vollkommene Hydrierung der intermediär entstandenen Doppelbindung stattgefunden hat. Beweisend

¹⁾ B. 17, 459 (1884).

für die Konstitution des Körpers ist die leichte Bildung eines Nitrosamins (XIII). Die freie Hexahydro-diphenyl-nicotinsäure konnte ebenfalls durch Verseifung erhalten werden (XIV).



Experimenteller Teil.

1. Katalytische Hydrierung von Benzyliden-cyanessigester.

Benzyliden-cyanessigester wurde nach *J. T. Carrick* dargestellt¹⁾. Um gute Ausbeuten zu erhalten, wendet man zweckmässig jedesmal nicht mehr als 5 gr Benzaldehyd zur Kondensation an.

40 gr der Benzalverbindung wurden in einem Gemisch von 2 Teilen Alkohol, 1 Teil Essigester und 1/2 Vol. Wasser gelöst, dazu kamen 60—80 gr Nickelkatalysator. Beim Schütteln mit Wasserstoff verlief die Hydrierung rasch und sehr gleichmässig. Nach 2 1/2 Stunden waren 9860 cm³ Wasserstoff aufgenommen, für 4 Atome H berechnen sich 9910 cm³ Wasserstoff. Nach dem Öffnen der Flasche machte sich starker Geruch nach Ammoniak bemerkbar. Nun filtrierte man vom Nickel ab und leitete in die gelbe Lösung Wasserdampf, um Alkohol und Essigester zu entfernen. Aus dem Kolbenrückstand schied sich ein dickflüssiges, dunkelgelbes Öl ab. Man machte nun mit verd. Salzsäure sauer und schüttelte mit Äther aus, wobei eine kleine Menge eines basischen Bestandteiles in der sauren Lösung zurückblieb. Die Hauptmenge des Reduktionsproduktes wurde vom Äther aufgenommen, nach dem Trocknen der Lösung mit geglühter Pottasche und dem Verdampfen des Äthers hinterblieb ein gelbbraunes, in der Kälte zähflüssiges Öl.

¹⁾ *J. pr.* [2] **45**, 500 (1892).

Eine weitere Reinigung war leider unmöglich, da der Körper weder unter vermindertem Druck noch im Hochvakuum sich ohne Zersetzung destillieren liess. Da er ammoniakalische Silberoxydlösung fast momentan und *Fehling'sche* Lösung beim Kochen reduziert, so war es wahrscheinlich, dass ein Aldehyd vorlag, und in der Tat gelang es, einige wohlcharakterisierte Derivate daraus darzustellen.

Semicarbazon (Formel II): Beim Zusammenbringen von 10 gr des Aldehydes, gelöst in möglichst wenig Alkohol, mit einer Lösung von 5,5 gr Semicarbazid-chlorhydrat und 4 gr Kaliumacetat bildet sich nach 24 Stunden ein dicker, weisser Niederschlag, welcher abgesaugt und mit Wasser nachgewaschen wurde. Nach zweimaligem Umkrystallisieren aus einer Mischung von Benzol mit Benzin wurde ein weisses, sandiges, äusserst feinkrystallinisches Pulver vom Smp. 121° erhalten, löslich in Alkohol, Essigester, Eisessig und Benzol, schwer löslich in Äther, Benzin und Wasser.

0,1066 gr Subst. gaben 14,55 cm³ N₂ (12°, 750 mm)

C₁₃H₁₇O₃N₃ Ber. N 15,96%
Gef. „ 15,91%

Das Semicarbazon wird leicht beim Kochen mit verd. Salzsäure zerlegt, aber auch dabei gelang es nicht, den Aldehyd in fester, krystallisierender Form zu erhalten.

Einwirkung von Phenylhydrazin: 1-Phenyl-4-benzylpyrazolon-5 (Formel III):

Eine Lösung von 10 gr des Aldehydes in Eisessig versetzt man mit 5 gr frisch destilliertem Phenylhydrazin, ebenfalls in Eisessig gelöst, und erwärmt einige Zeit auf dem Wasserbade. Dann wird die Lösung auf Eis gegossen. Nach ¼ Stunde erstarrt das anfangs ölig ausgefallene Produkt zu einem gelbgefärbten Pulver. Nach dem Umkrystallisieren aus verd. Alkohol erhielten wir weisse, feine Nadelchen vom Smp. 143°. Der Körper war leicht löslich in Alkohol, Essigester und Benzol, schwer löslich in Benzin und Wasser.

0,1500 gr Subst. gaben 14,80 cm³ N₂ (10°, 724 mm)

C₁₆H₁₄ON₂ Ber. N 11,20%
Gef. „ 11,20%

Wie die Analyse zeigt, ist hier, wie ja auch zu erwarten war, ein Pyrazolonderivat entstanden.

1-p-Nitrophenyl-benzylpyrazolon (Formel IV). Die Reaktion des Aldehydes mit *p*-Nitrophenylhydrazin lieferte in derselben Weise einen gelben, in Nadeln krystallisierenden Körper vom Smp. 176°.

Da aus den Analysen des Reduktionsproduktes und seiner Derivate nicht mit Sicherheit ermittelt werden konnte, ob die ursprüngliche Doppelbindung des Benzylidenderivates ebenfalls reduziert wurde oder nicht, gingen wir zur Entscheidung dieser Frage vom Benzylcyanessigester aus, den wir nach dem Verfahren von *Thomas Kennedy*

Walker¹⁾ darstellten. Ein Überschuss von 2 Mol. Cyanessigsäure-ester ist hier absolut nötig, weil sonst Dibenzyl-cyanessigeste entstehen würde. Der Körper bildet ein farbloses, dickflüssiges Öl, das unter 11 mm Druck von 150 bis 160° übersiedet. 10 gr des Esters, gelöst in einer Mischung von Alkohol, Essigester und etwas Wasser wurden unter Zugabe von 20 gr Nickel-Katalysator mit Wasserstoff geschüttelt. Nach 1 Stunde schon waren 1200 cm³ Wasserstoff aufgenommen; berechnet für 2 Wasserstoff 1180 cm³. Auch bei dieser Reduktion entstand reichlich Ammoniak. Die Aufarbeitung wurde genau wie oben beschrieben ausgeführt. Das Reaktionsprodukt war auch hier dasselbe dickflüssige Öl, welches ein Semicarbazon vom Smp. 121° lieferte. Dieses erwies sich als vollkommen identisch mit dem Semicarbazon des früher erhaltenen Reduktionsproduktes.

0,1726 gr Subst. gaben 23,9 cm³ N₂ (12°, 738 mm)
 $C_{13}H_{17}O_3N_3$ Ber. N 15,96%
 Gef. „ 15,88%

Bei der Hydrierung des Benzyliden-cyanessigesters war also, und zwar in einer Ausbeute von 80%, ein Aldehyd entstanden, der Halbaldehyd des Benzyl-malonsäure-esters (Formel I). Erstlich wurde die Doppelbindung des Benzalderivates hydriert, dann nahm das Nitril 2 Atome Wasserstoff auf unter Bildung eines Aldims und dieses wurde dann durch Hydrolyse gespalten in Ammoniak und den Aldehyd.

Basisches Nebenprodukt. Nach dem Ausschütteln mit Äther der von der Wasserdampfdestillation zurückgebliebenen salzsauren Lösung wurde diese mit Soda alkalisch gemacht. Dabei fiel ein weisser Niederschlag aus, der in Äther leicht löslich war. Nach dem Verjagen des Äthers blieben einige Tropfen eines dunkeln Öles zurück, das mit einer konzentrierten alkoholischen Lösung von Oxalsäure sofort einen weissen Niederschlag gab, der nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol ein weisses Krystallpulver vom Smp. 210° bildete. Leider reichte die Menge der erhaltenen Substanz gerade nur für eine Analyse.

0,2408 gr Subst. gaben 7,10 cm³ N₂ (14°, 730 mm)
 $C_{60}H_{64}O_8N_2$ Ber. N 3,04%
 Gef. „ 3,31%

Die Analyse stimmt auf das Oxalat einer sekundären Base, welcher mit ziemlicher Sicherheit die Formel V zuerteilt werden kann.

2. Katalytische Reduktion von o-Nitrobenzyliden-cyanessigeste.

Dargestellt wurde dieses Nitroderivat (Formel VI) durch Kondensation von o-Nitrobenzaldehyd mit Cyanessigsäure-äthylester nach dem Verfahren von Fr. Riedel²⁾. Der Ester wurde in einer Mischung von 400 gr Essigester, 100 gr Alkohol und 50 gr Wasser gelöst. Auf 50 gr Ester kamen 80—100 gr Nickelkatalysator. Bei der Hydrierung

¹⁾ Soc. 125, 1622—25 (1924).

²⁾ J. pr. [2] 54, 541 (1896).

wurde der Wasserstoff anfangs sehr rasch und gleichmässig aufgenommen, so dass in den ersten 50 Minuten schon 10 Liter verschluckt worden waren. Dann aber liess die Geschwindigkeit der Hydrierung rasch nach. Sie kam nach 15 Stunden zum Stillstand, als 12,5 Liter Wasserstoff aufgenommen waren. Für 6 H-Atome würden sich 14,58 Liter berechnen, von dieser Menge sind also 86% absorbiert worden. Nun wurde vom Nickelkatalysator abfiltriert und in das Filtrat Wasserdampf eingeleitet. Da es sich aber zeigte, dass fast das ganze Reaktionsprodukt während der Reduktion ausgefallen war und im Nickelschlamm steckte, so wurde dieser mit verd. Salzsäure ausgezogen, wobei ein basischer Körper mit etwas Nickel in Lösung ging. Aus dem grünen Filtrate fällte Ammoniak eine braunrote Verbindung, welche nochmals in Salzsäure aufgelöst und sodann mit Natriumsulfit ausgefällt wurde. Die dann rein gelbe Substanz wurde durch Umkrystallisieren aus Alkohol in feinen, etwas verfilzten Nadelchen vom Smp. 135° erhalten. Der so entstandene Äthylester der 2-Aminochinolin-3-carbonsäure (Formel VII) ist leicht löslich in Alkohol, Essigester, Eisessig, Benzol, Toluol, Pyridin, Chloroform, als schwer oder unlöslich in Äther, Benzin und Wasser.

0,2710 gr Subst. 1) gaben 0,6564 gr CO₂ und 0,1414 gr H₂O
 0,2179 gr Subst. gaben 23,90 cm³ N₂ (11°, 736 mm)
 $C_{12}H_{12}O_2N_2$ Ber. C 66,66 H 5,55 N 12,96%
 Gef. „ 66,06 „ 5,83 „ 12,62%

Die maximale Ausbeute an Rohprodukt betrug 70%.

Chlorhydrat: Zur Darstellung dieses Salzes löst man zweckmässig die Base in einer Mischung von Äther und Chloroform und leitet trockenes Salzsäuregas ein. Nach kurzer Zeit fällt das Chlorhydrat quantitativ in rein weissen Nadeln aus. Es löst sich in Wasser leicht mit gelblicher Farbe.

0,3236 gr Subst. gaben 0,1854 gr AgCl
 $C_{12}H_{13}O_2N_2Cl$ Ber. Cl 13,95%
 Gef. „ 14,17%

Pikrat: Es bildet goldgelbe Krystalle, welche nach dem Umkrystallisieren in Alkohol bei 177° schmelzen.

0,1552 gr Subst. gaben 21,00 cm³ N₂ (16°, 726 mm)
 $C_{18}H_{15}O_9N_5$ Ber. N 15,66%
 Gef. „ 15,40%

Benzoylderivat (Formel VIII): Zu der in Pyridin gelösten Base gibt man etwas mehr als die berechnete Menge Benzoylchlorid. Nach 24 Stunden wird mit Wasser versetzt; das Benzoylderivat scheidet sich beim Reiben mit einem Glasstab allmählich aus. Es bildet nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol schwach gelb gefärbte, abgestumpfte Nadelchen vom Smp. 160°, löslich in Alkohol, Benzol und Pyridin.

0,1064 gr Subst. gaben 8,10 cm³ N₂ (12°, 732 mm)
 $C_{19}H_{11}O_9N_2$ Ber. N 8,75%
 Gef. „ 8,66%

1) Die Substanz war so schwer verbrennlich, dass auch beim Verbrennen mit Bleichromat die Kohlenstoffzahl stets etwas zu niedrig ausfiel.

Der Ester der 2-Amino-chinolin-3-carbonsäure lässt sich sowohl in alkalischer als in saurer Lösung verseifen. — 5 gr der Substanz wurden in alkoholischer Lösung mit 2 gr Kaliumhydroxyd während 1 Stunde gekocht. Dann wurde mit Wasser versetzt, der Alkohol in einer Schale auf dem Wasserbade vorsichtig verdunstet und hierauf mit Salzsäure angesäuert. Ein gelber Niederschlag, der zuerst bemerkt wurde, löste sich in überschüssiger Salzsäure auf, fiel jedoch nach wenigen Augenblicken wieder in weisser Form aus. Der weisse Niederschlag verwandelte sich nach dem Absaugen infolge des Auswaschens mit Wasser wieder in die gelbe Form. Dieselbe Verbindung konnte auch aus dem Ester durch 2-stündiges Kochen mit 12-proz. Salzsäure erhalten werden. Es schied sich dann ein bräunlicher Niederschlag aus, der beim Behandeln mit Wasser gelb wurde. Die Substanz war in den gebräuchlichen Lösungsmitteln sehr schwer löslich, zwar löste sie sich beim Kochen in 86-proz. Ameisensäure, indessen entstand hierbei ein amorphes Formylderivat. Es gelang jedoch, aus der Säure ein gut krystallisierendes Magnesiumsalz darzustellen. Entweder wurde die mit verd. Natronlauge genau neutralisierte Lösung der Säure mit Magnesiumsulfat versetzt, wobei allmählich ein Niederschlag sich ausschied, oder noch besser, wurde die Säure mit viel Wasser und etwas Magnesiumoxyd gekocht. Nach dem Filtrieren wurde die schwach gelb gefärbte Flüssigkeit auf dem Wasserbade stark eingedunstet, bis nach dem Erkalten das Magnesiumsalz in prächtigen, hellgelben, damastglänzenden Nadeln sich ausschied. Es enthält 7 Molekel Krystallwasser, welche durch Erhitzen auf 120° entfernt werden können.

0,1052 gr Subst. (lufttrocken)	gaben	0,0256 gr Wasser
0,4492 gr Subst. (lufttrocken)	gaben	0,0330 gr MgO
0,1640 gr (mit H ₂ O)	gaben	15,00 cm ³ N ₂ (14°, 742 mm)
C ₂₀ H ₁₄ O ₄ N ₄ Mg + 7 H ₂ O	Ber.	H ₂ O 24,03 Mg 4,63 N 10,68%
	Gef. „	24,34 „ 4,43 „ 10,45%
0,4294 gr Subst. (wasserfrei)	gaben	0,0419 gr MgO
0,1646 gr Subst. (wasserfrei)	gaben	19,80 cm ³ N ₂ (11°, 738 mm)
C ₂₀ H ₁₄ O ₄ N ₄ Mg	Ber.	Mg 6,10 N 14,05%
	Gef. „	5,88 „ 13,85%

Aus dem Magnesiumsalz konnte die 2-Aminochinolin-3-carbonsäure als gelbes, amorphes Pulver vom Smp. 290° dargestellt werden. Die Substanz erwies sich als äusserst schwer verbrennlich, so dass es nur gelang, genügend genaue Stickstoffbestimmungen auszuführen.

0,0903 gr Subst.	gaben	11,30 cm ³ N ₂ (16°, 742 mm)
0,1365 gr Subst.	gaben	17,10 cm ³ N ₂ (12°, 740 mm)
C ₁₀ H ₈ O ₂ N ₂	Ber.	N 14,89%
	Gef. „	14,20; 14,41%

Abbau der α -Amido- β -chinolin-carbonsäure zum Carbostyryl.

In der Kälte reagiert salpetrige Säure nicht mit dem 2-Aminochinolin-3-carbonsäure-ester, wurde aber eine salzsaure Lösung der Base mit etwas mehr als der berechneten Menge Natriumnitrit zum Sieden

erhitzt, so setzte bald eine lebhaft Stickstoffentwicklung ein, wobei ein hellgelber Niederschlag ausfiel. Er liess sich durch Umkrystallisieren aus Alkohol in Form kleiner, glänzender Nadeln erhalten, welche den Smp. 330° besaßen.

0,1478 gr Subst. gaben 0,3430 gr CO₂ und 0,0523 gr H₂O
 0,1245 gr Subst. gaben 8,00 cm³ N₂ (12°, 728 mm)
 C₁₀H₇O₃N Ber. C 63,49 H 3,70 N 7,40%
 Gef. „ 63,30 „ 3,95 „ 7,32%

Der Körper war identisch mit der von *Friedländer* aus o-Amido-benzaldehyd und Malonsäure dargestellten β-Carbostryl-carbonsäure. In der neutralen Lösung des Ammoniumsalzes erzeugte Bariumchlorid die Fällung eines amorphen Bariumsalzes.

0,2532 gr Subst. gaben 0,1155 gr Bariumsulfat
 C₂₀H₁₂O₆N₂Ba Ber. Ba 27,29%
 Gef. „ 26,84%

Wurde die Säure bis zu ihrem Smp. erhitzt, so sublimierte Carbostryl unter Kohlendioxyd-Abspaltung über. Es konnte aus Alkohol umkrystallisiert werden und zeigte den richtigen Smp. von 198—200°.

3. Katalytische Reduktion von γ-Benzoyl-β-phenyl-α-cyanbuttersäure-äthylester.

Der nach der Vorschrift von *E. P. Kohler*¹⁾ aus Benzalacetophenon und Cyanessigsäure-äthylester dargestellte Benzoyl-phenyl-cyanbuttersäure-ester (Formel IX) wurde in einer Mischung von Alkohol und Essigester (2 : 1) und unter Zusatz von etwas Wasser gelöst. Auf 50 gr Substanz verwendeten wir bei der Hydrierung 80 gr Nickelkatalysator. Die Wasserstoffaufnahme verlief zuerst ziemlich rasch, nahm allmählich ab und blieb nach 15-stündigem Schütteln stehen. Es waren dann 8480 cm³ Wasserstoff verbraucht worden, während für die Aufnahme von 4 Atomen Wasserstoff 7460 cm³ notwendig gewesen wären. Ammoniak konnte bei der Hydrierung nicht nachgewiesen werden. Nun wurden Alkohol und Essigester mit Wasserdampf abdestilliert, zurück blieb ein zähflüssiges, gelbes Öl. Man säuerte mit Salzsäure an und schüttelte mit Äther aus, wobei ein nichtbasischer Bestandteil in das Extraktionsmittel überging. Die salzsaure Lösung versetzte man mit Soda, worauf ein milchiger Niederschlag ausfiel, beim Stehen über Nacht im Eisschrank war alles zu einem harten Klumpen erstarrt. Er wurde abfiltriert und, da er noch schmierig war, mit wenig Alkohol angerieben. Dadurch verwandelte er sich in ein feines, weisses Pulver, das nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol farblose, glänzende Blättchen vom Smp. 104° bildete. Statt die salzsaure Lösung mit Soda alkalisch

¹⁾ Nach dieser Vorschrift sollte man die Verbindung nach starkem Abkühlen und Animpfen in fester Form erhalten. Das ist uns leider nie geglückt, wir haben bloss durch Erwärmen unter vermindertem Druck bei 12 mm auf ca. 100° den un-verbrauchten Cyanessigester abdestilliert. (*Am. Soc.* **44**, 2536—56 (1922)).

zu machen, konnte auch durch Eindampfen auf dem Wasserbade ein salzsaures Salz in schon sehr reiner Form gewonnen werden. Die freie Base ist leicht löslich in Äther, Alkohol, Benzol, Chloroform, schwer löslich in Benzin und in Wasser.

0,1333 gr Subst. gaben 0,3598 gr CO₂ und 0,0875 gr H₂O

0,3731 gr Subst. gaben 15 cm³ N₂ (17°, 724 mm)

C ₂₀ H ₂₃ O ₃ N	Ber. C	73,84	H	7,07	N	4,30%
	Gef. „	73,62	„	7,30	„	4,40%

Die neue Verbindung ist der Äthylester der α -Methylamino- β -phenyl- γ -benzoylbuttersäure (Formel X).

Chlorhydrat: Das wie oben beschrieben dargestellte Salz konnte durch Umkrystallisation aus heissem Wasser rein in weissen, sehr feinen Nadelchen erhalten werden.

0,3188 gr Subst. gaben 0,1288 gr AgCl

C ₂₀ H ₂₄ O ₃ NCl	Ber. Cl	9,82%
	Gef. „	9,99%

Pikrat: Es bildete nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol feine goldgelbe Nadelchen vom Smp. 185°.

0,1792 gr Subst. gaben 16,0 cm³ N₂ (12°, 734 mm)

C ₂₆ H ₂₆ O ₁₀ N ₄	Ber. N	10,10%
	Gef. „	10,18%

Pikrolonat: gelbe, flimmernde Nadelchen (aus Alkohol) vom Smp. 183°.

0,1408 gr Subst. gaben 15,0 cm³ N₂ (12°, 742 mm)

C ₃₀ H ₃₁ O ₈ N ₅	Ber. N	11,90%
	Gef. „	12,15%

Die freie Aminosäure (Formel XI) konnte durch Verseifung des Esters gewonnen werden, indem 5 gr in Alkohol gelöst mit 4 gr Kaliumhydroxyd eine Stunde auf dem Wasserbade gekocht wurden, bis beim Verdünnen mit Wasser keine Trübung mehr entstand. Hierauf wurde Wasser zugefügt und der Alkohol auf dem Wasserbade verjagt, worauf mit Salzsäure stark angesäuert wurde. Dampfte man nun weiter auf dem Wasserbade ein, so schied sich das Chlorhydrat der neuen Säure in schönen, langen, weissen Nadeln ab, die sich bei 240° zersetzten.

0,5170 gr Subst. gaben 0,2284 gr AgCl

C ₁₈ H ₂₀ O ₃ NCl	Ber. Cl	10,65%
	Gef. „	10,93%

Um zu der freien Säure zu gelangen, wurde zunächst versucht, die Lösung des salzsauren Salzes mit frisch dargestelltem Silberoxyd zu schütteln, eine Methode, die sich hier nicht als praktisch erwies. Besser gelangten wir zum Ziel, indem wir das Kupfersalz der Säure benützten, das wir aus einer Lösung des neutralen Chlorhydrates durch Versetzen mit Kupferacetatlösung als graugrüne, amorphe Masse erhielten. Wurde diese in Alkohol suspendiert und mit Schwefelwasserstoff behandelt, so schied sich aus dem Filtrate vom Kupfersulfid

beim Verdunsten des Alkohols ein schmieriger Rückstand ab, der nach längerem Stehen oder nach dem Anreiben mit etwas Wasser fest wurde. Da die Ausbeuten nach diesem Verfahren aber schlecht waren, so kamen wir am bequemsten zum Ziel, als wir die Lösung des Natriumsalzes der Säure, wie sie bei der Verseifung erhalten worden war, ganz genau mit verd. Salzsäure neutralisierten. Die Säure fiel dann als weisser Niederschlag aus. Sie konnte aus heissem Eisessig unter Zusatz von etwas Wasser umkrystallisiert werden und bildete kleine, flimmernde Kryställchen vom Smp. 300—301°, leicht löslich sowohl in Alkalilauge als in verdünnten Mineralsäuren.

0,1275 gr Subst. gaben 0,3420 gr CO₂ und 0,0776 gr H₂O

0,1529 gr Subst. gaben 0,4094 gr CO₂ und 0,0923 gr H₂O

0,2212 gr Subst. gaben 9,4 cm³ N₂ (12°, 738 mm)

C₁₈H₁₉O₃N Ber. C 72,73 H 6,39 N 4,71%

Gef. „ 73,15; 73,03 „ 6,81; 6,75 „ 4,87%

Analyse und Eigenschaften des Körpers zeigen, dass die α -Methylamino- β -phenyl- γ -benzoylbuttersäure vorliegt. Wir sehen also, dass der ursprüngliche Benzoyl-phenyl-cyanbuttersäure-ester dergestalt reduziert wurde, dass die Cyangruppe bis zur primären Amingruppe hydriert wurde.

Äthylester der 1,3-Diphenyl-piperidin-4-carbonsäure.

(3,5-Diphenyl-hexahydro-nicotinsäure) (Formel XII).

Der Äther, mit dem die nichtsäurelöslichen Produkte der Reduktion aufgenommen worden waren, liess beim Abdestillieren eine weisse, pulvrige Substanz zurück, die, aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert, aus weissen, spiessartigen, feinverästelten Krystallnadeln vom Smp. 180° bestand. Der Körper war unlöslich in Benzol, schwer löslich in Äther, kaltem Alkohol und Eisessig, leichter löslich in kochendem Alkohol und Eisessig und in Benzol. In konzentrierter Salzsäure löste sich der Ester auf, wurde aber durch Wasserzusatz daraus gefällt.

0,1810 gr Subst. gaben 0,5176 gr CO₂ und 0,1136 gr H₂O

0,1008 gr Subst. gaben 0,2871 gr CO₂ und 0,0652 gr H₂O

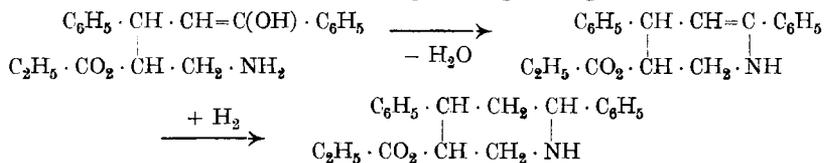
0,2206 gr Subst. gaben 9,60 cm³ N₂ (17°, 724 mm)

0,5100 gr Subst. in 26,4 gr Benzol gaben 0,16° Siedepunktserhöhung

C₂₀H₂₃O₂N Ber. C 77,67 H 7,47 N 4,53% Mol.-Gew. 309

Gef. „ 78,00; 77,70 „ 7,02; 7,24 „ 4,78% „ „ 314

Wie die Analyse zeigt, enthält die neue Verbindung eine Molekel Wasser weniger als der oben beschriebene Ester der α -Methylamino- β -phenyl- γ -benzoylbuttersäure, so dass mit Sicherheit angenommen werden konnte, dass hier eine Ringbildung erfolgt war.



Zweifellos ist auch die bei der Ringbildung intermediär entstandene Doppelbindung hydriert worden, da die Verbindung gegenüber Brom und Kaliumpermanganat ganz widerstandsfähig war. Beweisend für die von uns angenommene Konstitution eines Piperidinderivates ist die leichte Entstehung eines Nitrosamins (Formel XIII). 3 gr des ganz reinen Esters der 1,3-Diphenyl-piperidin-4-carbonsäure suspendierte man in verd. Salzsäure und gab so lange unter Erwärmen Eisessig dazu, bis vollständige Lösung eingetreten war. Fügte man nun die berechnete Menge Natriumnitrit, in wenig Wasser gelöst, zu der abgekühlten sauren Lösung, so fiel augenblicklich ein schmieriger, gelber Niederschlag aus, der beim Anreiben mit kaltem Wasser fest wurde. Ein einziges Mal gelang es, durch tagelanges Stehen einer Benzollösung dieses Körpers einen grossen, glänzenden, gelben Krystall vom Smp. 153° zu züchten, sonst aber misslang das Umkrystallisieren aus Benzol gewöhnlich, so dass vorgezogen wurde, aus Alkohol umzukrystallisieren, wobei kleine, prismatische Krystalle vom Smp. 148° erhalten wurden. Sie waren sehr leicht löslich in Äther, Alkohol und Eisessig.

0,1360 gr Subst. gaben 9,40 cm³ N₂ (12°, 742 mm)

0,1069 gr Subst. gaben 7,80 cm³ N₂ (11°, 736 mm)

C₂₀H₂₂O₃N₂ Ber. N 8,29%
Gef. „ 7,97; 8,38%

Zur Gewinnung der freien Diphenyl-piperidin-carbonsäure (Formel XIV) wurde durch Kochen mit alkoholischer Kalilauge verseift, dann wurde Wasser zugesetzt, der Alkohol auf dem Wasserbade verdunstet und mit Salzsäure sauer gemacht. Die nur sehr schwach basische Säure fiel sofort aus und konnte dann durch Umkrystallisieren aus Alkohol in weissen, stumpfen, prismatischen, kleinen Säulen vom Smp. 196° erhalten werden. Die Substanz ist leicht löslich in Alkalilauge, in Alkohol, Äther und Benzol.

0,1063 gr Subst. gaben 0,3008 gr CO₂ und 0,0606 gr H₂O

0,1568 gr Subst. gaben 0,4425 gr CO₂ und 0,0982 gr H₂O

0,1136 gr Subst. gaben 4,80 cm³ N₂ (12°, 734 mm)

0,1462 gr Subst. gaben 6,40 cm³ N₂ (12°, 744 mm)

C₁₈H₁₉O₂N Ber. C 76,86 H 6,76 N 4,98%
Gef. „ 77,16; 76,96 „ 6,38; 7,01 „ 4,84; 5,06%

Silbersalz: Zu der in Wasser suspendierten Säure wurde Ammoniak zugetropft, bis alles bis auf einen kleinen Rest in Lösung gegangen war. Aus dem Filtrate fällte Silbernitratlösung einen dicken, amorphen, weissen Niederschlag des Silbersalzes aus, das verhältnismässig sehr lichtbeständig war.

0,4050 gr Subst. gaben 0,1481 gr AgCl

C₁₈H₁₈O₂NAg Ber. Ag 27,80%
Gef. „ 27,52%

Basel, Anstalt für Organische Chemie.

Über die Synthese eines höheren Homologen des Curcumons und eines Dimethyl-keto-tetrahydro-naphtalin

von H. Rupe und Fr. Schütz.

(14. X. 26.)

Die nachstehend mitgeteilten Versuche wurden zu einer Zeit ausgeführt, als die Konstitution des Curcumons aus dem Curcumaöl noch nicht ermittelt war. Es war damals noch zweifelhaft, ob diesem Keton die Bruttoformel $C_{13}H_{18}O$, d. h. die eines Tolyhexanons zukomme oder die Formel $C_{12}H_{16}O$ eines Toly-pentanons. Die letztere ist vor kurzem bewiesen worden¹⁾, vorher aber wurde von uns die Synthese des höheren Homologen ausgeführt. Wir gingen von der γ -Methyl- γ -p-tolyl-buttersäure (Formel I) aus, welche wir nach *Rupe* und *Steinbach*²⁾ darstellten, wobei wir jedoch eine grosse Verbesserung anbrachten, nämlich die katalytische Reduktion der Methyl-p-tolylisocrotonsäure. Diese letztere wurde früher erst durch Wasseranlagerung in das Lacton einer γ -Oxysäure verwandelt und dieses dann mit Jodwasserstoff reduziert. Bei der Darstellung der Methyl-tolyl-buttersäure wurde als Nebenprodukt ein Oxyd erhalten, das 2-p-Tolyl-2,5,5-trimethyl-tetrahydro-furan, (Formel II), dessen Entstehung so zu deuten ist, dass durch Anlagerung von im ganzen drei Mol Magnesiummethyljodid an den Äthylester der β -p-Tolylpropionsäure (Formel Ia) ein Glykol (IIa) erhalten wurde, aus welchem durch Wasserabspaltung ein cyclisches Oxyd sich bildete. Aus dem Chlorid der Methyl-tolyl-buttersäure entstand leicht mit Zinkmethyl das gesuchte Keton, das 5-p-Tolylhexanon-2, (Formel III), welches mit Curcumon nicht identisch ist.

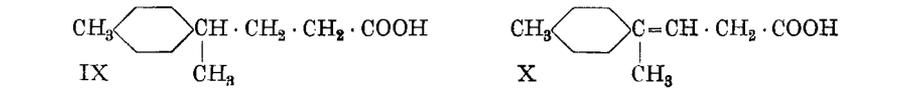
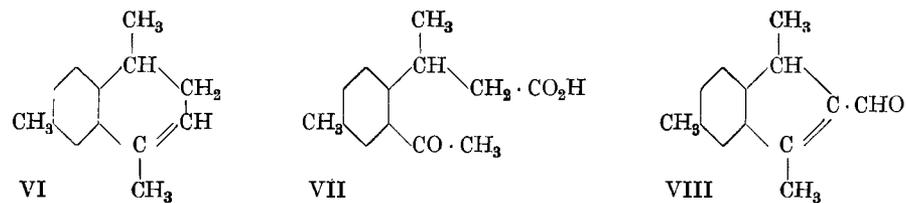
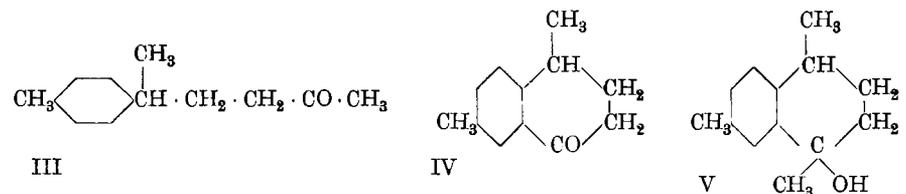
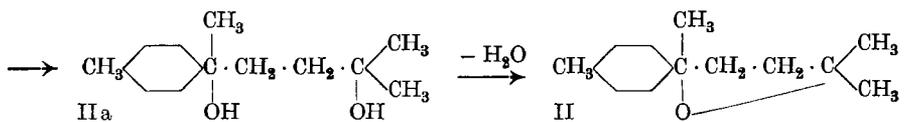
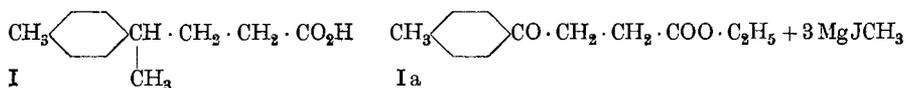
Aus demselben Säurechloride konnte mit Aluminiumchlorid bequem ein Naphtalinderivat, das 1,6-Dimethyl-4-keto-tetrahydro-naphtalin, gewonnen werden (Formel IV). Von diesem Keton kamen wir durch Behandeln mit Magnesiummethylbromid, unter Beobachtung besonderer Vorsichtsmaßregeln (in erster Linie Vermeidung von Temperaturerhöhung) zu einem tertiären Alkohol, dem 1,4,6-Trimethyl-tetrahydro-naphtalin-4-ol (Formel V). Dass wir diese Substanz darstellten, hat seine Ursache darin, dass wir früher einmal die Ansicht diskutierten, es sei der Hauptbestandteil des Curcumaöles ein Naphtalinderivat, weil beim Destillieren des Öles über Zinkstaub, neben andern Produkten, auch Naphtalin entstanden war. Es schien uns damals nicht ausgeschlossen zu sein, dass das „Turmerol“ von *Jackson* und

¹⁾ *Helv.* **7**, 654 (1924).

²⁾ *B.* **43**, 3465 (1910); *B.* **44**, 584 (1911).

Menke¹⁾, das sie im Curcumaöl aufgefunden haben wollten und dem sie die Formel C₁₉H₂₈O oder C₁₃H₁₈O erteilten, ein solcher, sich vom Tetrahydro-naphtalin ableitender tertiärer Alkohol sei. Das ist aber, wie unsere Untersuchungen seither zeigten (*G. A. Clar*, noch zu veröffentlichende Arbeit)²⁾ sicher nicht der Fall. Dieser tertiäre Alkohol verliert äusserst leicht ein Mol Wasser, wobei er in einen ungesättigten Kohlenwasserstoff verwandelt wird, das 1,4,6-Trimethyl- Δ^3 -dihydro-naphtalin (Formel VI).

Bei der oxydativen Aufspaltung mit Ozon entstand daraus eine Ketosäure, die 2-Acetyl-4-methyl- β -methyl-hydrozimtsäure (Formel VII), sowie ein Aldehyd, der nach den Ergebnissen der Analyse ein Indenaldehyd sein muss, nämlich der 1-Methyl- α, γ -dimethyl- β -inden-aldehyd, (Formel VIII), was auch nichts aussergewöhnliches bedeutet, da ja bekannt ist, wie ungemein leicht Indenderivate sich bilden können.



1) Am. 4, 77, 368 (1882); 6, 8 (1884).
 2) Georges A. Clar, „Über Curcumaöl“, Diss. Basel 1925.

Experimenteller Teil.*5-p-Tolyl-hexanon-2* (Formel III).

Das Ausgangsmaterial zu dieser Synthese war die β -p-Toluypropionsäure, die wir nach der Vorschrift von *Katzenellenbogen*¹⁾ darstellten. Der Äthylester²⁾ wurde durch Destillation gereinigt, unter 10,5 mm Druck ging er bei 177—178° über. Zu 12 gr Magnesiumspähnen, in 300 gr Äther, wurde unter Rühren mit der Turbine und gutem Kühlen getrocknetes Methylbromid aus einer Bombe eingeleitet, in dem Tempo, dass der Äther gerade zum leisen Sieden kam. Dazu liess man 60 gr Ester, in wenig Äther gelöst, zutropfen und erwärmte zum Schluss noch eine Stunde zum Sieden. Nach der Zersetzung mit Schwefelsäure und Eis wurde die ätherische Lösung mehrere Male mit Sodalösung durchgewaschen. Aus der alkalischen Lösung fällte man mit Mineralsäure die γ -Methyl- γ -p-tolyl-isocrotonsäure (Formel X) als schwach gelb gefärbte Masse aus. Nach dem Absaugen und Umkrystallisieren aus Benzin zeigten sie die von *Rupe* und *Steinbach* angegebenen Eigenschaften. Die Ausbeute betrug 33 gr, das entspricht 63,7% der Theorie. Es zeigte sich, bei einer genauen Untersuchung der in den Äther gegangenen Produkte, dass darin noch ein neuer Körper enthalten war. Bei der Destillation unter vermindertem Druck bei 9 bis 10 mm wurden folgende Fraktionen erhalten: Sdp. 115—170° = 10 gr (I), Sdp. 170—176° = 20 gr (II). Fraktion (I) wurde nochmals unter Zuhilfenahme einer kleinen, mit *Raschig*'schen Ringen gefüllten Kolonne destilliert. Dabei ergaben sich bei Fraktion 115—120° = 8,5 gr (III) und bei 170—172° = 1,5 gr (IV). Fraktion (III) lieferte nach nochmaliger Destillation ein von 118—120° unter 10 mm Druck überggehendes wasserhelles Öl von angenehmem erfrischendem Geruch. Ausbeute 7 gr. Der Körper war beständig gegen Permanganatlösung, kochendes alkoholisches Kali, ferner konnte er ohne Zersetzung über Natrium destilliert werden, alles Eigenschaften, die für ein cyclisches Oxyd sprechen.

0,2488 gr Subst. gaben 0,7510 gr CO₂ und 0,2174 gr H₂O

0,1809 gr Subst. gaben 0,5472 gr CO₂ und 0,1578 gr H₂O

C₁₄H₂₀O Ber. C 82,32 H 9,87%

Gef. „ 82,35; 82,52 „ 9,87; 9,69%

Die Ausbeute an diesem Oxyd, 2-p-Tolyl-2,5,5-trimethyltetrahydrofuran (Formel II), konnte bedeutend verbessert werden, indem ein grosser Überschuss von *Grignard*-salz verwendet wurde. Zu 3,3 gr Magnesium, 19,3 gr Methyljodid und 20 gr Äther, dies entspricht 3 Mol Methylmagnesiumjodid, liess man 10 gr einer ätherischen Lösung des Ketoesters (Formel Ia) zutropfen. Bei der Aufarbeitung wurden nur 1,2 gr der Methyl-tolyl-isocrotonsäure erhalten, daneben aber nach mehrfachem Fraktionieren 4 gr des Oxydes, das entspricht 43% der theoretischen Ausbeute.

¹⁾ B. 34, 3828 (1901).

²⁾ *Rupe* und *Steinbach*, B. 44, 584 (1911).

Einwirkung von Bromwasserstoff auf das Oxyd. In eine Lösung von 3 gr Oxyd in 10 cm³ Eisessig wurde unter Eiskühlung Bromwasserstoffgas bis zur Sättigung eingeleitet. Bald konnte man die Entstehung eines Öles beobachten und nach zwölfstündigem Stehen in der Kälte hatten sich zwei scharf begrenzte Schichten gebildet. Nun wurde auf Eis gegossen und das entstandene gelbe Öl ausgeäthert und getrocknet. Nach dem Verjagen des Äthers versuchte man den Körper unter vermindertem Druck zu destillieren, was nicht gelang. Das Öl im Kolben war zu einem klaren, glasartigen Körper erstarrt, der sich in Alkohol löste und daraus in unschönen gelben Krystallen vom Smp. 53° krystallisierte. Die *Beilstein'sche* Halogenprobe fiel negativ aus, Kaliumpermanganatlösung wurde nicht reduziert.

0,1087 gr Subst. gaben 0,3595 gr CO₂ und 0,0950 gr H₂O
 0,1045 gr Subst. gaben 0,3467 gr CO₂ und 0,0898_g gr H₂O
 C₁₄H₁₈ Ber. C 90,25 H 9,75%
 Gef. „ 90,23; 90,51 „ 9,78; 9,62%

Es war also ein Kohlenwasserstoff C₁₄H₁₈ entstanden.

Beim zweiten Versuch wurden 10 gr Oxyd mit dem doppelten Volumen von gesättigtem Eisessig-Bromwasserstoff im Rohr während viereinhalb Stunden auf 100° erwärmt. Der Röhreninhalt wurde dann auf Eis gegossen, mit Äther ausgezogen, der Äther mit Soda und Wasser gewaschen und mit Magnesiumsulfat getrocknet. Schon beim Abdestillieren des Äthers wurde Bromwasserstoff abgespalten. Beim Destillieren unter 9 mm Druck ging von 135—140° eine bromhaltige Flüssigkeit über und von 240—255° eine zähe, gelb gefärbte Masse, die rasch erstarrte. Der feste Körper liess sich aus Alkohol umkrystallisieren, er war identisch mit dem vorhin erwähnten Kohlenwasserstoff.

0,1367 gr Subst. gaben 0,4516 gr CO₂ und 0,1187 gr H₂O
 0,2324 gr Subst. in 8,724 gr Benzol, Gefrierpunktniedrigung 0,400°
 (C₁₄H₁₈)₂ Ber. C 90,25 H 9,75% Mol.-Gew. 372
 Gef. „ 90,13 „ 9,72% „ 347,3

γ-Methyl-γ-p-tolyl-buttersäure (Formel IX).

Die Darstellung dieser Säure wurde seiner Zeit von *Rupe* und *Steinbach* in umständlicher Weise ausgeführt. Es wurde zuerst aus der ungesättigten Säure (Formel X) das Lacton nach *Fittig* dargestellt und dieses durch Erhitzen mit Jodwasserstoff reduziert. Viel bequemer kommt man zum Ziel durch katalytische Hydrierung, und zwar verlief diese am besten unter Verwendung des Kaliumsalzes der Säure.

In einem Kolben von 1 Liter Inhalt werden 5 gr ungesättigte Säure mit 1,5 gr Magnesiumcarbonat und 500 cm³ Wasser 5 Stunden lang am Rückflusskühler gekocht und von dem Rückstand, der nochmals ausgekocht wird, heiss abfiltriert. Aus dem bis zur beginnenden Krystallisation eingedampften Filtrat scheidet sich beim Erkalten das Magnesium-Salz in schönen weissen Blättchen ab. Man löst das Salz in viel Wasser und fällt heiss mit einer wässrigen Lösung der berechneten Menge Kaliumcarbonat das Magnesiumion als Carbonat aus. Das entstandene Kalium-Salz kann nun zur Hydrierung verwendet werden.

Am besten verfährt man so, dass man 35 gr rohe Säure in einem Kolben mit wenig Wasser versetzt, dann gibt man unter tüchtigem Schütteln portionenweise die berechnete Menge Ätzkali (16,5 gr), gelöst in 500 cm³ Wasser zu. (Zur Vorsicht kann man Phenolphthalein als Indikator zusetzen.) Durch schwaches Erwärmen wird die Säure vollständig gelöst

und dann von den Verunreinigungen abfiltriert. Die Hydrierung mit Nickelkatalysator verlief sehr rasch, in 75 Minuten wurden 4010 cm^3 Wasserstoff aufgenommen. Berechnet 4095 cm^3 .

Das Hydrierungsprodukt wird nun durch Filtrieren vom Nickel getrennt und auf die Hälfte eingedampft. Nach dem Erkalten setzt man mit verdünnter Salzsäure die Säure in Freiheit, extrahiert das entstandene farblose Öl mehrere Male mit Äther, schüttelt den ätherischen Auszug gründlich mit Dinatriumphosphat durch und trocknet ihn dann mit gegl. Magnesiumsulfat. Die durch Destillieren im Vakuum gewonnene Säure zeigt genau die Eigenschaften der von *Rupe* und *Steinbach* dargestellten Säure.

Äthylester. Der Ester wurde mit Alkohol und Chlorwasserstoffgas dargestellt. Farbloses, dünnflüssiges Öl, von angenehmem Geruch. Sdp. $9 \text{ mm } 142\text{--}143^\circ$. Ausbeute theoretisch.

0,1916 gr Subst. gaben 0,5349 gr CO_2 und 0,1548 gr H_2O

$\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{O}_2$	Ber. C	76,31	H	9,15%
	Gef. „	76,16	„	9,04%

Chlorid der Säure. 32 gr Säure werden in 50 gr absolutem Benzol gelöst, dazu gibt man 100 gr Thionylchlorid und versieht den Kolben mit Calciumchloridverschluss. Bald setzt eine lebhafte Entwicklung von Chlorwasserstoff und Schwefeldioxyd ein und die Lösung färbt sich rötlichbraun. Nach zwei Tagen saugt man das überschüssige Thionylchlorid und Benzol im Vakuum bei $40\text{--}60^\circ$ ab. Das Säurechlorid selbst destilliert unter 9 mm Druck bei $134\text{--}135^\circ$ über. Im Kolben verbleiben etwa 6 gr Harz. Die Ausbeute an reinem, wasserhellen Säurechlorid beträgt 27 gr, das entspricht 77% der theoretischen Ausbeute.

5-p-Tolyl-hexanon-2 (Formel III).

Die Versuche, das Keton aus dem Säurechlorid unter Verwendung von Methylmagnesiumjodid darzustellen, gaben keine guten Ausbeuten. Umso besser verlief die Synthese mit Zinkmethyl.

4 gr Zinkmethyl werden mit 15 gr absolutem Benzol verdünnt und im Eis-Kochsalzgemisch stark abgekühlt. Nun lässt man in Kohlendioxydatmosphäre unter fortwährendem tüchtigem Schütteln vorsichtig 25 gr Säurechlorid zutropfen. Der Reaktionsvorgang kann durch Herausnehmen des Kolbens aus dem Kältegemisch reguliert werden. Die entstandene braune Flüssigkeit lässt man noch eine Stunde bei gewöhnlicher Temperatur stehen, dann wird auf Eis gegossen und mit etwas verdünnter Schwefelsäure angesäuert. Die Benzollösung wird zur Entfernung eventuell zurückgebildeter Säure mit Soda behandelt und mit wenig Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen mit Magnesiumsulfat wird das Benzol verjagt und das Keton mit Wasserdampf destilliert. Das Destillat wird ausgeäthert und das Keton nach dem Trocknen und Verjagen des Äthers unter vermindertem Druck destilliert. Unter

11,5 mm geht es bei 141—141,5° über. Die Ausbeute beträgt 17 gr, das entspricht 76% der Theorie.

Das Keton ist ein farbloses Öl, von scharf aromatischem Geruche, der entfernt an den des Curcumons erinnert.

0,1306 gr Subst. gaben 0,3922 gr CO₂ und 0,1093 gr H₂O

C₁₃H₁₈O Ber. C 82,04 H 9,54%

Gef. „ 81,93 „ 9,37%

Semicarbazon. Das auf gewöhnliche Weise dargestellte Semicarbazon wird, aus Alkohol umkrystallisiert, in Form eines weissen, amorphen Pulvers erhalten, vom Smp. 142°.

0,1326 gr Subst. gaben 27,3 cm³ N₂ (11°, 728 mm)

C₁₄H₂₁ON₃ Ber. N 17,00%

Gef. „ 16,98%

Oxim. Zu einer alkoholischen Lösung von 4 gr Keton gibt man 2 gr Hydroxylamin-chlorhydrat, die in wenig Wasser gelöst und mit Soda neutralisiert wurden. Dann versetzt man mit Alkohol bis die Lösung klar wird. Am folgenden Tage erwärmt man eine Stunde auf dem Wasserbad und giesst nach dem Abkühlen in Wasser. Es scheidet sich ein schwach gelb gefärbtes Öl aus, das in Äther aufgenommen und mit gegl. Magnesiumsulfat getrocknet wird. Unter 8 mm Druck destilliert das Oxim bei 167° als farblose, syrupöse Flüssigkeit über.

0,2837 gr Subst. gaben 17,0 cm³ N₂ (10°, 736 mm)

C₁₃H₁₃NO Ber. N 6,83%

Gef. „ 6,91%

Benzylidenverbindung. 3 gr Keton und 1,7 gr Benzaldehyd werden mit der eben zur Lösung nötigen Menge Alkohol versetzt, dann wird bis zur beginnenden Trübung Wasser zugegeben, zum Schluss fügt man noch 2 cm³ einer konz. Lösung von Ätzkali in Wasser dazu. Sofort entsteht eine gelbe Krystallmasse, die gut abgenutscht und aus Benzin umkrystallisiert wird. Nach zweimaliger Krystallisation erhält man schöne, weisse, zu Drusen vereinigte Nadeln vom Smp. 69°, die sich schwer in Wasser, ziemlich leicht in Benzin und sehr leicht in Alkohol und Eisessig lösen.

0,2310 gr Subst. gaben 0,7311 gr CO₂ und 0,2724 gr H₂O

C₂₀H₂₂O Ber. C 86,27 H 7,97%

Gef. „ 86,34 „ 7,89%

Synthese des 1,6-Dimethyl-4-keto-tetrahydro-naphthalins (Formel IV).

In einem Kolben von ½ Liter Inhalt, der mit Rückflusskühler und Tropftrichter versehen ist, mischt man 35 gr Schwefelkohlenstoff mit 15 gr frisch dargestelltem Aluminiumchlorid und lässt langsam 10 gr γ-Methyl-γ-p-tolyl-n-buttersäurechlorid zutropfen, jeder Tropfen bewirkt eine heftige Chlorwasserstoffentwicklung. Nach der Zugabe des gesamten Säurechlorids lässt man etwa 2—3 Stunden stehen, dann erhitzt man auf dem Wasserbad gelinde zum Sieden. Im Verlaufe einer Stunde ist das anfangs graue Produkt grünschwarz geworden. Man lässt erkalten und giesst dann in ganz kleinen Portionen auf mit Schwefelsäure angesäuertes Eiswasser, das ausgeschiedene rotgelbe Öl wird mit Äther aufgenommen, gewaschen und mit gegl. Magnesiumsulfat getrocknet.

Nach dem Verjagen des Äthers destillierte unter $11\frac{1}{2}$ mm Druck bei $146,5$ — 147° ein farbloses Öl über.

0,1446 gr Subst. gaben 0,4390 gr CO_2 und 0,1065 gr H_2O

$\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}$ Ber. C 82,76 H 8,10%

Gef. „ 82,85 „ 8,24%

Das Keton besitzt einen eigentümlichen, schwach an Petrol erinnernden Geruch. Schon die erste Destillation lieferte 8,2 gr reines Keton, was 94% der theoretischen Ausbeute entspricht.

Semicarbazon. Aus Alkohol umkrystallisiert, glänzende weisse Blättchen vom Smp. 194 — 195° .

0,1520 gr Subst. gaben $24,2$ cm^3 N_2 (12° , 741 mm)

$\text{C}_{13}\text{H}_{17}\text{ON}_3$ Ber. N 18,26%

Gef. „ 18,29%

Oxim. Das Oxim scheidet sich beim Versetzen des Reaktionsgemisches mit Eiswasser als zähes, schwach gelb gefärbtes Öl aus, das mit Äther aufgenommen und getrocknet wird. Nach dem Verjagen des Lösungsmittels erstarrt der ölige Rückstand beim Abkühlen im Eis-Kochsalzgemisch vollständig. Aus Benzin umkrystallisiert bildet das Oxim weisse, derbe Krystalle vom Smp. $78,5^{\circ}$.

0,1998 gr Subst. gaben $12,8$ cm^3 N_2 (11° , 748 mm)

$\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{ON}$ Ber. N 7,41%

Gef. „ 7,48%

1,4,6-Trimethyl- Δ 3-dihydro-naphtalin (Formel VI).

Zu einer Lösung von Magnesiummethyljodid, aus 2,4 gr Magnesium, 15 gr Methyljodid und 15 gr Äther dargestellt, lässt man 9 gr 1,6-Dimethyl-4-keto-tetrahydro-naphtalin, in Äther gelöst, langsam zutropfen. Man erwärmt dann noch eine Stunde auf dem Wasserbade und zersetzt mit verdünnter Schwefelsäure unter Eiskühlung. Beim Abdestillieren des vorher über Magnesiumsulfat getrockneten Äthers konnte man deutlich die Bildung von Wassertropfen beobachten. Das zurückbleibende Öl wurde deshalb nochmals in Äther aufgenommen, der Äther getrocknet und abdestilliert. Unter 12 mm Druck ging dann bei 122 — 123° eine wasserhelle Flüssigkeit über, von acetonartigem Geruch.

0,1414 gr Subst. gaben 0,4699 gr CO_2 und 0,1190 gr H_2O

$\text{C}_{13}\text{H}_{16}$ Ber. C 90,62 H 9,37%

Gef. „ 90,66 „ 9,54%

Wie die Analyse zeigt, ist hier ein ungesättigter Kohlenwasserstoff entstanden, der von Kaliumpermanganatlösung heftig angegriffen wird.

1,4,6-Trimethyl-1,2,3,4-tetrahydro-naphtalin-4-ol (Formel V).

(tert. Alkohol.)

Es gelang schliesslich doch noch, den gewünschten tertiären Alkohol zu erhalten, als die Synthese unter möglichster Vermeidung von Erwärmung durchgeführt wurde. Beim Zusammenbringen von Magnesiummethyljodid mit dem 1,6-Dimethyl-4-keto-tetrahydro-naphtalin wurde mit Eis-Kochsalzgemisch gekühlt. Zur Zersetzung des Additionsproduktes wurde eisgekühlte Ammoniumchloridlösung benutzt

und der Äther bei möglichst niedriger Temperatur abdestilliert. Beim Destillieren des Reaktionsproduktes unter 11 mm Druck wurden folgende Fraktionen erhalten: 133—137° = 3,7 gr, 137—139° = 6 gr, 139—142° = 2 gr. Fraktion 137—139° lieferte bei nochmaliger Destillation 5 gr eines konstant bei 138,5—139° siedenden, farblosen, ziemlich dickflüssigen Öles, das von Permanganat nicht angegriffen wurde und, wie die Analyse zeigte, der gewünschte tertiäre Alkohol war.

0,2856 gr Subst. gaben 0,8605 gr CO₂ und 0,2402 gr H₂O

C₁₃H₁₈O Ber. C 82,04 H 9,54%

Gef. „ 82,10 „ 9,41%

Nach längerem Stehen erstarrte die Verbindung zu weissen Krystallen, die nach dem Abpressen auf Ton den Smp. 39° zeigten.

Ein Versuch zur Darstellung eines Benzoylestere misslang. Ebenso war es unmöglich, durch Behandeln des Kohlenwasserstoffes mit Schwefelsäure unter verschiedenen Bedingungen Wasser anzulagern. Der Kohlenwasserstoff addiert Brom und Bromwasserstoff, es gelang aber nicht, einheitliche Körper darzustellen.

Abbau des 1,4,6-Trimethyl-Δ³-dihydro-naphthalins durch Oxydation.

In eine Lösung von 20 gr des ungesättigten Kohlenwasserstoffes in 180 cm³ Tetrachlorkohlenstoff leitete man unter Kühlung 18 Stunden lang ozonisierten Sauerstoff ein. Die Lösung färbte sich allmählich rot und schied ein dickes Öl aus, welches von schönen weissen Krystallen durchsetzt war. Durch Erwärmen mit Wasser bei 100° wurden die Ozonide zersetzt, dann leitete man, nach Zusatz von Soda, Wasserdampf ein. Nachdem der Tetrachlorkohlenstoff übergegangen war, folgte eine kleine Menge eines hellgelben Öles, doch wurde schliesslich die Destillation unterbrochen, da der Kolbeninhalt sich immer dunkler färbte. Destillat und Rückstand extrahierte man mit Äther und trocknete über Magnesiumsulfat (vergl. weiter unten). Der alkalische Rückstand von der Wasserdampfdestillation wurde mit Salzsäure angesäuert, worauf eine schwarzbraune, zähe Masse ausfiel, die wiederum in Äther aufgenommen wurde. Bei der Destillation unter 9 mm Druck erhielt man 1,5 gr eines rotbraunen Öles, das bis 202° überging. Dann folgten von 202—203° 4 gr eines gelben Körpers, der zum grössten Teil sofort erstarrte. Zurück blieben 3 gr Harz. Das Destillat von 202—203° wurde nochmals in Soda aufgenommen, von geringen Mengen eines unlöslichen Öles durch Ausschütteln mit Äther befreit, worauf angesäuert wurde. Es gelang auf diese Weise, einen krystallinen, gelb gefärbten Körper zu isolieren, der aus wenig verdünntem Alkohol in Form grober, weisser Stäbchen auskrystallisierte und den Smp. 124° zeigte.

0,1126 gr Subst. gaben 0,2925 gr CO₂ und 0,0751 gr H₂O

C₁₃H₁₆O₃ Ber. C 70,87 H 7,33%

Gef. „ 70,87 „ 7,46%

Die Bildung eines Semicarbazons zeigte, dass hier eine Ketsäure entstanden war. 0,7 gr der Säure wurden in verdünnter Kalilauge gelöst, dann 0,4 gr Semicarbazid-chlorhydrat zugesetzt, worauf mit einigen Tropfen Alkalilauge genau neutralisiert wurde. Nach mehrtägigem Stehen konnte mit Salzsäure das Semicarbazon als weisser Niederschlag ausgefällt werden. Zur Reinigung wurde es in wenig absolutem Alkohol gelöst und unter Kratzen mit dem Glasstabe stark abgekühlt. So wurde ein weisses Krystallpulver erhalten vom Smp. 176,5°.

0,0665 gr Subst. gaben 8,85 cm³ N₂ (12°, 738 mm)

C₁₄H₁₉O₃N₃ Ber. N 15,17%

Gef. „ 15,26%

Analysen der Säure und des Semicarbazons stimmen auf die Formel der 2-Acetyl-4-methyl-β-methyl-hydrozimtsäure (Formel VII).

Die oben erwähnten Ätherauszüge, sowie der bei der Destillation übergegangene Tetrachlorkohlenstoff lieferten nach dem Abdestillieren der Lösungsmittel ein gelbes Öl, das nach mehrmaligem Fraktionieren unter 9 mm Druck von 151-153° überging. Das einen unangenehmen Geruch besitzende gelbliche Öl reduzierte *Fehling'sche* Lösung, sowie ammoniakalische Silberoxydlösung und entfärbte Kaliumpermanganatlösung momentan.

0,1055 gr Subst. gaben 0,3217 gr CO₂ und 0,0705 gr H₂O

0,2001 gr Subst. gaben 0,6096 gr CO₂ und 0,1334₅gr H₂O

C₁₃H₁₄O Ber. C 83,82 H 7,58%

Gef. „ 83,19; 83,15 „ 7,48; 7,46%

C₁₃H₁₆O₂ Ber. „ 76,24 „ 7,90%

Semicarbazon. Das nach der gebräuchlichen Methode dargestellte Semicarbazon dieses Oxydationsproduktes konnte durch Umkrystallisieren aus Alkohol in Form eines fast weissen Pulvers vom Smp. 227-228° erhalten werden.

0,1223 gr Subst. gaben 18,45 cm³ N₂ (10°, 728 mm)

C₁₄H₁₇ON₃ Ber. N 17,29%

Gef. „ 17,21%

Die kleine Menge der reinen Substanz, die uns zur Verfügung stand, erlaubte nicht, eine vollkommene Aufklärung der Konstitution dieses Oxydationsproduktes durchzuführen. Aller Wahrscheinlichkeit nach liegt hier aber ein alkylierter Inden-aldehyd vor (Formel VIII).

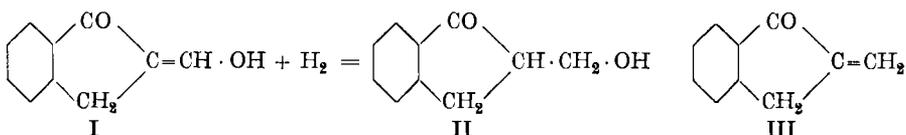
Basel, Anstalt für Organische Chemie.

Über die katalytische Reduktion des Oxymethylen-hydrindons und seine Kondensation mit Phenyl-hydroxylamin

von H. Rupe und H. Wieland.

(14. X. 26.)

Um die vor einiger Zeit gefundene Tatsache, dass sich Oxymethylenketone zu den entsprechenden Alkoholen katalytisch reduzieren lassen¹⁾, durch ein weiteres Beispiel zu beweisen, wurde das leicht zugängliche Oxymethylen-hydrindon (Formel I) gewählt. Es zeigte sich in der Tat, dass sich diese Verbindung zum Alkohol Hydrindon-methylcarbinol (Formel II) ohne weiteres reduzieren lässt, allerdings ist dabei die Ausbeute an Alkohol selbst nicht ganz befriedigend, weil Nebenreaktionen stattfinden. Hier führt die Abspaltung von Wasser zu einem Methylenderivat. Der Alkohol selbst ist eine schöne weisse krystalline Verbindung, deren Formel durch Acetyl- und Benzoyl-ester noch erhärtet wurde.



Im Gegensatz zu den bisher angeführten Reduktionen mit Oxymethylenketonen begegneten wir hier eigentümlichen Schwierigkeiten, deren Behebung sehr viel Zeit und Material kostete. Sie bestanden darin, dass der Alkohol nur bei niedriger Temperatur isoliert werden konnte. Schon beim Abdestillieren des Äthers bei Wasserbadtemperatur erhält man nur schmierige Produkte, was zweifellos auf die grosse Neigung, Wasser abzuspalten und in ein Methylenderivat überzugehen, zurückzuführen ist. Sämtliche Operationen zur Isolierung des Alkohols durften nur in der Kälte vorgenommen werden.

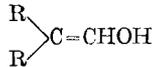
Besonderes Interesse brachten wir der Darstellung einer Methylverbindung (Formel III) entgegen, welche durch Wasserabspaltung aus dem Carbinol entstehen sollte. Es wurde die bei der Gewinnung des Campher-methylens²⁾ benutzte Methode angewandt, die auf der Verwendung von Schwefelsäure verschiedener Konzentration beruht. Es war sehr schwierig, ein einheitliches Produkt zu erhalten, denn das Methylenderivat hat sehr grosse Neigung zur Polymerisation. Zwei Formen wurden erhalten, eine wachartige gelatinöse und ein hochschmelzendes Pulver, dessen Schmelzpunkt über 340° liegt und das aus zirka 12 Molekeln besteht, wie die Molekulargewichtsbestimmung

¹⁾ *Helv.* **1**, 453 (1918); **4**, 841 (1921); **9**, 584 (1926).

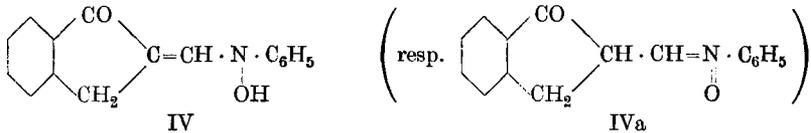
²⁾ *Rupe und Kussmaul, Helv.* **3**, 515 (1920).

in Tetralin ergab. Das rasche Polymerisieren ist typisch für die Methylketone, auch Methyl-campher und Methyl-menthon¹⁾ verhalten sich ähnlich, wenn auch die Neigung zur Polymerisation bei ihnen nicht so gross ist.

Im zweiten Teil dieser Arbeit wird die Kondensation von Phenylhydroxylamin mit Oxymethylenhydrindon untersucht. In mehreren Arbeiten ist schon gezeigt worden, dass wir es hier mit einer typischen Enolreaktion zu tun haben, da diese Kondensation nur mit Körpern von der allgemeinen Formel



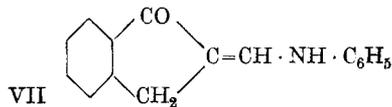
gut verläuft²⁾. Oxymethylenhydrindon machte keine Ausnahme, die Kondensation mit Phenylhydroxylamin verlief in alkoholischer Lösung ganz programmgemäss, sie führte zu einem Körper von der Formel IV oder IVa.



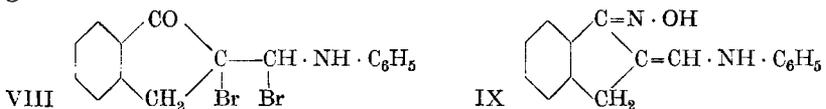
Das Vorhandensein der Hydroxylgruppe konnte durch Darstellung eines Methyläthers V bewiesen werden. Ferner liess sich auch ein Oxim VI darstellen:



Wie schon bei den früher behandelten Fällen gefunden wurde, lässt sich auch dieses Phenylhydroxylaminderivat mit Zinkstaub und Essigsäure zum Anilinderivat reduzieren (VI):



Genau derselbe Körper konnte auch durch direkte Reaktion zwischen Oxymethylenhydrindon und Anilin erhalten werden. Im Gegensatz zu dem Hydroxylaminderivat ist das Anilinderivat eine starke Base. Von ihr konnte ein Dibromid (Formel VIII) und ein Oxim (Formel IX) dargestellt werden.



¹⁾ A. Gubler, Diss. Basel 1924.

²⁾ Rupe und Diehl, Helv. 4, 388 (1921); 5, 205, 906 (1922); 6, 102 (1923).

Experimenteller Teil.

I. Katalytische Reduktion des Oxymethylen-hydrindons.

Bei den Versuchen, das Oxymethylen-derivat mit Wasserstoff bei Gegenwart von Nickel zu hydrieren, stiessen wir, wie schon in der Einleitung bemerkt, auf unvorhergesehene Schwierigkeiten, welchen hauptsächlich die grosse Unbeständigkeit des Reduktionsproduktes zugrunde lag.

20 gr Oxymethylen-hydrindon wurden in 200 cm³ Alkohol, 100 cm³ Essigester und 100 cm³ Wasser gelöst und 40 gr frisch bereiteter Katalysator hinzugefügt. Theoretisch sollten 2,8 l Wasserstoffgas aufgenommen werden. Nach Absorption von 2,45 l hörte die Hydrierung ganz auf; es entspricht dies einer Wasserstoffaufnahme von 85% der Theorie. Nach der Erfahrung bei andern Hydrierungen werden bei gutem Katalysator zirka 15% des Wasserstoffs schon aufgenommen, wenn das anfangs zum Einfüllen des Katalysators benützte Kohlendioxyd verdrängt wird.

Die Lösung wurde nach der Hydrierung, nach dem Abfiltrieren des Katalysators, der Wasserdampfdestillation unterworfen. Nachdem der Alkohol und der Ester überdestilliert waren, blieb eine schwarzbraune harzige Schmiere zurück, die sich nicht mehr verarbeiten liess. Das Erwärmen hatte also ungünstig eingewirkt.

Beim nächsten Versuch wurde nach dem Abfiltrieren des Katalysators mit der dreifachen Menge Wasser verdünnt und dann dreimal ausgeäthert, der Äther wurde mit wasserfreiem Magnesiumsulfat getrocknet und abgedampft. Der Rückstand, ein braungelbes dickflüssiges Öl, wurde im Vakuum destilliert; bei 14 mm ging zirka die Hälfte über, gleichmässig von 123°—192°. Das Destillat war gelbgrünlich opalisierend und ziemlich dünnflüssig. Es wurde beim Stehen zuerst dickflüssig, dann gallertartig und zuletzt eine feste Gallerte, die sich nicht mehr destillieren liess. Verrieb man diese mit Äther, Alkohol oder Essigester, so löste sich ein Teil, und ein weisses Pulver blieb zurück, das sich nicht mehr löste und einen Schmelzpunkt von über 340° hatte. Es ist dies wahrscheinlich hochpolymeres Methylen-hydrindon.

Nun wurde so gearbeitet, dass 20 gr Oxymethylen-hydrindon in ca. 200 cm³ 96-proz. Alkohol gelöst und mit 40 gr Nickelkatalysator versetzt wurden.

Nach Aufnahme von 2,4 bis 2,5 l Wasserstoffgas wird der Katalysator abgenutscht und mit wenig Äther ausgewaschen. Das Filtrat wird im Vakuum eingedampft bei gewöhnlicher Temperatur, der Rückstand in den Vakuumexsiccator gebracht und über Calciumchlorid stehen gelassen. Je nach der Vollständigkeit des Alkoholabdampfens krystallisiert innert einigen Tagen das Hydrindon-methylcarbinol in prismatischen Nadeln strahlenförmig aus. Es bleibt noch eine zähe Flüssigkeit als Mutterlauge zurück, die nicht mehr krystallisiert. Nach dem Abnutschen wird wieder in Benzol gelöst und mit Benzin gefällt.

Doch darf das Benzin nur bis zur ersten Trübung zugegeben werden, da sonst sich das Hydrindon-methylcarbinol als Öl abscheidet und dann beim Festwerden gelb wird. Man erhält auf diese Art zirka 7 bis 8 gr aus 20 gr Oxymethylen-hydrindon, und noch zirka 6 gr gelbliches Öl, das Methylen-hydrindon enthält.

Das primäre Hydrindon-methylcarbinol (Formel II) krystallisiert in langen, weissen prismatischen Nadeln, welche scharf bei 56,5° schmelzen.

0,1054 gr Subst. gaben 0,2860 gr CO₂ und 0,0584 gr H₂O
 $C_{10}H_{16}O_2$ Ber. C 74,04 H 6,16%
 Gef. „ 74,00 „ 6,00%

Der von den festen Krystallen abgesogene ölige Teil wurde im Vakuum destilliert. Unter 14 mm Druck ging die Substanz bei 128—145° über, es konnten zwei Fraktionen von 132 und 139° abgesondert werden. Das ganze Destillat bildete zuerst ein grüngelb opalisierendes Öl, nach einigen Tagen erstarrte alles zu einem gelatinösen Kuchen (dasselbe Produkt ist schon oben erwähnt worden).

Werden diese Destillationsprodukte mit Äther zerrieben, nachdem sie fest geworden sind, so erhält man denselben weissen festen Körper vom Schmelzpunkt über 340°, wie bei den ersten Hydrierungen. Verdampft man diesen Äther, so bleibt ein Rückstand, der flüssig ist, aber fest wird und sich wieder gleich behandeln lässt.

Die Analyse bestätigt, dass der weisse feste amorphe Körper Methylen-hydrindon ist.

0,1628 gr Subst. gaben 0,4975 gr CO₂ und 0,0819 gr H₂O.
 $C_{10}H_8O$ Ber. C 83,30 H 5,59%
 Gef. „ 83,36 „ 5,63%

Acetyllester. Zu 2 gr des Carbinols, die in Pyridin gelöst waren, tropfte man unter sehr guter Kühlung die berechnete Menge Acetylchlorid. Man gab dann Äther und verdünnte Salzsäure dazu, schüttelte durch und wusch noch mit Sodalösung. Nach dem Abdampfen blieb ein gelbliches Öl zurück, das bald in Nadeln erstarrte. Es wurde in wenig Alkohol gelöst und mit Wasser bis zur beginnenden Trübung versetzt, worauf prismatische Nadeln vom Smp. 63° auskrystallisierten.

0,1481 gr Subst. gaben 0,3834 gr CO₂ und 0,0775 gr H₂O.
 $C_{12}H_{12}O_3$ Ber. C 70,58 H 5,88%
 Gef. „ 70,62 „ 5,86%

Benzoyllester. Das analog dargestellte Benzoylderivat erschien zunächst als farbloses Öl, das aber bald fest und krystallin wurde. Nach dem Umlösen aus Alkohol unter Zusatz von Wasser bildet der Körper schöne, kleine Nadeln vom Smp. 82°.

0,1960 gr Subst. gaben 0,5404 gr CO₂ und 0,0924 gr H₂O.
 $C_{17}H_{14}O_3$ Ber. C 76,69 H 5,26%
 Gef. „ 76,61 „ 5,28%

Methylen-hydrindon (Formel III). Trägt man Hydrindon-methylcarbinol fein gepulvert in 75-proz. Schwefelsäure ein, so löst es sich unter geringem Erwärmen. Zuerst ist die Flüssigkeit gelb, sie wird jedoch bald dunkel. Nach einigem Stehen wird auf Eis gegossen, der weisse amorphe Niederschlag abgesogen und mit Wasser und Alkohol gut ausgewaschen. Der in den meisten Lösungsmitteln sehr schwer lösliche Körper hat keinen eigentlichen Schmelzpunkt, sondern zersetzt sich allmählich über 360°. Löslich ist die Substanz nur in Tetralin und geschmolzenem Naphtalin. Ein noch schöneres Produkt erhält man, wenn man 50-proz. Schwefelsäure verwendet und kurze Zeit auf dem Wasserbade erwärmt.

0,2168 gr Subst. gaben 0,6618 gr CO₂ und 0,1097 gr H₂O.

C₁₀H₈O Ber. C 83,30 H 5,59%
Gef. „ 83,28 „ 5,66%

Die grosse Schwerlöslichkeit und der sehr hohe Schmelzpunkt liessen von vornherein auf ein polymerisiertes Produkt schliessen. Eine Molekulargewichtsbestimmung konnte in Tetralin (Konstante 3,63) nach der Siedepunktmethode ausgeführt werden.

I. 0,3038 gr Subst. in 20,408 gr Tetralin gaben 0,03° Siedepunktserhöhung.
Mol.-gew. I 1801 = ca. 12,5 Mol. Methylen-hydrindon.

II. 0,4604 gr Subst. in 20,408 gr Tetralin gaben 0,050° Siedepunktserhöhung.
Mol.-gew. II 1638 = ca. 11,4 Mol. Methylen-hydrindon.

II. Kondensation von Oxymethylen-hydrindon mit Phenyl-hydroxylamin.

Hydrindon stellen wir uns nach Thiele und Wanscheidt¹⁾ dar. Wir konnten uns im allgemeinen ganz an diese Vorschrift halten, nur nahmen wir anstelle von Petroläther Schwefelkohlenstoff, liessen das Hydrozintsäure-chlorid zunächst in der Kälte zutropfen und erwärmten erst, nachdem das Gemisch über Nacht gestanden hatte. Zur vollkommenen Reinigung wurde das Hydrindon unter vermindertem Druck destilliert. Man verhindert dadurch die rasche Gelb- bis Braunfärbung, die das nichtdestillierte Produkt leicht annimmt.

Oxymethylen-hydrindon erhält man in guter Ausbeute nach der Methode von *Ruhemann* und *Levy*²⁾. Unter Luftabschluss lässt sich das Präparat ziemlich lange aufbewahren. Zur Kondensation des Oxymethylenderivates mit Phenyl-hydroxylamin wurden die beiden Substanzen zuerst ohne Lösungsmittel auf dem Wasserbade zusammengeschmolzen. Da auf diese Weise nur braungelbe, verharzte Massen entstanden, so wurde folgendermassen gearbeitet: 4 gr Oxymethylen-hydrindon und 3 gr Phenyl-hydroxylamin (Überschuss) wurden in je 30 cm³ Alkohol gelöst und zusammengegossen. Schon nach einigen Sekunden scheidet sich ein krystalliner Niederschlag in grosser Menge aus, in Form von kleinen goldgelblichen Nadelchen. Durch Kochen

¹⁾ A. 376, 271 (1910).

²⁾ Soc. 101, 2546 (1912).

am Rückfluss wurde der Niederschlag noch vermehrt. Nach dem Erkalten wurde abgenutscht und mit Alkohol und Äther ausgewaschen.

0,1210 gr Subst. gaben 0,3394 gr CO₂ und 0,0576 gr H₂O.

0,4370 gr Subst. gaben 20,7 cm³ N₂ (11°, 740 mm).

C₁₆H₁₃O₂N Ber. C 76,47 H 5,22 N 5,58%
 Gef. „ 76,50 „ 5,32 „ 5,47%

Die neue Substanz (Formel IV oder IVa) hat den Smp. 185° unter Zersetzung. Sie lässt sich aus Eisessig und Nitrobenzol umkrystallisieren, doch ist es dann schwer, durch Auswaschen mit Alkohol die Lösungsmittel vollkommen zu entfernen.

In verdünnter Natronlauge ist das Methylen-hydrindon-phenylhydroxylamin löslich und bildet das orangerote Natriumsalz. Dieses wird in fester Form dargestellt, indem man einen kleinen Überschuss des Kondensationsproduktes mit konzentrierter Natronlauge zusammenreibt, und den Überschuss mit viel Alkohol auswäscht. Es entsteht ein orangerotes Pulver, das in Wasser leicht löslich ist.

Beim Erwärmen mit Natronlauge zeigt der Körper dieselben Eigenschaften, die wir bei allen bisher daraufhin untersuchten analogen Substanzen feststellen konnten. Löst man 3 gr der Verbindung in 100 cm³ 5-proz. Natronlauge und kocht einige Stunden unter Rückfluss, so färbt sich die schön orangerote Lösung immer dunkler unter Abscheidung von braunschwarzen Flocken. Mit Wasserdampf lässt sich dann ein rotes Öl überdestillieren, das bald fest und krystallinisch wird, es ist Azobenzol, das den richtigen Smp. 68° zeigt.

Oxim (Formel VI). Das Methylen-hydrindon-phenylhydroxylamin wurde in reinem Pyridin gelöst und dazu eine Lösung von etwas überschüssigem Hydroxylamin-chlorhydrat und Kaliumacetat in wenig Wasser gegossen. Nach einigem Stehen wird Äther und gleichzeitig verdünnte Salzsäure zugegeben. Der Äther wird noch zweimal mit verdünnter Salzsäure gewaschen und schliesslich mit Sodalösung geschüttelt und getrocknet. Beim Eindunsten scheidet sich ein hell ockergelber amorpher Körper aus, der sich nachher nur in Pyridin löst, wobei sich das Pyridin nicht mehr restlos entfernen lässt. Der Schmelzpunkt ist auch nicht zu bestimmen, da die Substanz bei 160° zu verkohlen beginnt.

0,3218 gr Subst. gaben 15 cm³ N₂ (736 mm, 16°)

C₁₆H₁₄O₂N₂ Ber. N 10,53%

Gef. „ 10,49%

Methyläther (Formel V). 2 gr des Methylen-hydrindon-phenylhydroxylamins werden in verdünnter Natronlauge gelöst ohne zu erwärmen, zu der kalten Lösung, die Alkohol enthalten muss, wird das Dreifache der berechneten Menge (3 gr) Dimethylsulfat zugegeben. Es scheiden sich unter leichter Erwärmung hellgelbe Blättchen aus, die sich noch vermehren bei Wasserzusatz und Reiben. Zur Reinigung wird in Alkohol gelöst und vorsichtig Wasser zugefügt bis zur Emulsion.

Nach einigem Stehen krystallisiert der Methyläther in hellgelben Blättchen aus. Er schmilzt bei 123° unter Zersetzung. Löslich in Alkohol, Benzol, Benzin etc.

0,2756 gr Subst. gaben $13 \text{ cm}^3 \text{ N}_2$ (735 mm, $16,5^{\circ}$)

$\text{C}_{17}\text{H}_{15}\text{O}_2\text{N}$ Ber. N 5,28%

Gef. „ 5,28%

Derselbe Methyläther konnte auch in ätherischer Lösung mit Diazomethan dargestellt werden. Es gelang nicht, einen Acetyl- oder Benzoyl-ester zu erhalten.

Reduktion des Methylenehydrindon-phenylhydroxylamins.

2 gr Methylenehydrindon-phenylhydroxylamin werden in 100 cm^3 Alkohol und 20 cm^3 Eisessig bis zum schwachen Sieden erwärmt. Dann gibt man Zinkstaub zu in kleinen Portionen. Die starkgelbe Flüssigkeit wird heller, die ganze Substanz geht in eine hellgrüne Lösung über, die heiss vom Zinkhydroxyd abfiltriert wird, unter Anwendung eines Kohlendioxydstroms zur Verhinderung der Oxydation. Beim Erkalten krystallisiert ein gelbgrüner Körper aus, der sich auf Wasserzusatz noch vermehrt. Aus heissem Alkohol lässt er sich umkrystallisieren, und man erhält schöne gelbgrüne Blättchen, mit Wasser kann man den letzten Rest aus der Mutterlauge gewinnen. Der neue Körper, das Methylenehydrindon-anilid (Formel VII), schmilzt bei 215° bis 217° unter Zersetzung und Schwarzfärbung.

0,2526 gr Subst. gaben $12,90 \text{ cm}^3 \text{ N}_2$ (14° , 737 mm)

$\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{ON}$ Ber. N 5,95%

Gef. „ 5,79%

Die Verbindung ist ziemlich leicht löslich in Pyridin, Eisessig, Ameisensäure und Chloroform.

Chlorhydrat. Man löst das Methylenehydrindon-anilid in Chloroform und leitet unter Eiskühlung trockenes Salzsäuregas bis zur Sättigung in die Lösung. Es scheidet sich ein intensiv gelber krystalliner Körper aus, der abgenutscht und mit Äther ausgewaschen wird. Er ist schwer löslich in warmem wie in kaltem Wasser.

0,3276 gr Subst. gaben 0,1726 gr AgCl

$\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{ONCl}$ Ber. Cl 13,08%

Gef. „ 13,06%

Dasselbe Anilid lässt sich auch direkt aus Oxymethylenehydrindon und Anilin erhalten.

5 gr Oxymethylenehydrindon löste man in verdünnter Natronlauge und goss dazu eine Lösung von 5 gr Anilin-chlorhydrat in Wasser. Bei grossem Überschuss von Natronlauge tritt nur ein Farbenumschlag ein, und erst beim Ansäuern mit Essigsäure fällt der gesuchte Körper aus. Aus Alkohol umkrystallisiert besitzt er den gleichen Zersetzungsschmelzpunkt wie Methylenehydrindon-anilid, das durch Reduktion gewonnen ist, und auch der Mischschmelzpunkt erleidet keine Veränderung.

Dibromid. (Formel VIII). Zu einer kaltgesättigten Lösung von Methylenhydrindon-anilid in Chloroform wurde unter Eiskühlung eine Lösung von Brom in Chloroform zugetropft. Schon nach kurzem Stehen schieden sich feine Nadeln ab, es wurde abfiltriert und mit etwas Chloroform nachgewaschen. Nachdem das überschüssige Brom, sei es durch Waschen mit Bisulfit oder durch schwaches Erwärmen, entfernt war, konnten durch Umkrystallisieren aus Alkohol schöne weisse Nadeln erhalten werden. Beim Erhitzen im Kapillarröhrchen beginnt die Substanz über 250° zu verkohlen.

0,4169 gr Subst. gaben 0,3956 gr AgBr.

$C_{16}H_{13}ONBr_2$ Ber. Br 40,47%

Gef. „ 40,38%

Oxim (Formel IX). Das Oxim des Anilids wurde genau ebenso dargestellt, wie das des Phenyl-hydroxylaminderivates. Auch hier wurde ein hellrötlich-gelber amorpher Körper erhalten, nur in Pyridin löslich. Beim Erhitzen verkohlt er bei ca. 170°.

0,3162 gr Subst. gaben 31,66 cm³ N₂ (14°, 733 mm)

$C_{16}H_{14}ON_2$ Ber. N 11,20%

Gef. „ 11,30%

Dieses Oxim gibt ein grüngelb gefärbtes salzsaures Salz.

0,2937 gr Subst. gaben 0,1478 gr AgCl

$C_{16}H_{15}ON_2Cl$ Ber. Cl 12,37%

Gef. „ 12,45%

Basel, Anstalt für organische Chemie.

Zur Kenntnis des Kohlenstoffringes VIII¹⁾. Weitere Beiträge zur Konstitution des Muscons

von L. Ruzicka.

(18. X. 26.)

Vor kurzem wurde teils auf direktem, teils auf indirektem Wege für Muscon die Formel eines β - oder δ -Methyl-cyclo-pentadecanons als wahrscheinlich gefolgert. Es wurde nun zunächst die Annahme, dass das Muscon überhaupt ein Methyl-cyclo-pentadecanon sei, einer direkten Prüfung unterzogen. Zu diesem Zwecke wurde aus Muscon durch Reduktion nach *Clemmensen* der Kohlenwasserstoff $C_{16}H_{32}$ hergestellt und mit dem gemeinsam mit *M. Pfeiffer* synthetisch bereiteten²⁾ Methyl-cyclo-pentadecan verglichen. Wie folgende Tabelle zeigt, sind die physikalischen Daten beider Kohlenwasserstoffe innerhalb enger

¹⁾ VII. Mitt. vergl. Helv. **9**, 715 (1926).

²⁾ Vergl. eine spätere Abhandlung.

Grenzen gleich und auch der Mischschmelzpunkt beider zeigt keine Depression¹⁾).

	Sdp.	Smp.	d_4^{17}	n_D^{17}
Aus Muscon . .	150° (12 mm)	–19°	0,8628	1,4776
Synthetisch . .	150° (12 mm)	–19,5°	0,8608	1,4753

Dass bei der Reduktion des Muscons nach *Clemmensen* keine Umlagerung stattfinden konnte, das erzielte Resultat also für die Konstitutionsaufklärung zuverlässig ist, folgt aus der früher²⁾ beobachteten vollständigen Beständigkeit des Muscons gegen konzentrierte Salzsäure bei weit energischeren Bedingungen.

Es kann danach für das Muscon tatsächlich nur die Formel eines Methyl-cyclo-pentadecanons in Betracht kommen. Von den sieben möglichen Stellungsisomeren können auf Grund der früher²⁾ mitgeteilten Untersuchungsergebnisse des Muscons alle bis auf die zwei oben erwähnten ausgeschlossen werden: die α -Stellung der Methylgruppe ist ausgeschlossen, da aus Muscon direkt kein optisch inaktives³⁾ Umwandlungsprodukt zu erhalten ist, die γ -Stellung ist höchst unwahrscheinlich, da das Semicarbazon des synthetischen γ -Methyl-cyclo-pentadecanons mit dem Muscon-semicarbazon eine Schmelzpunktsdepression zeigt, und schliesslich die ε -, ζ - und η -Stellung ist gleichfalls unmöglich, da bei der Oxydation des Muscons mit Chromsäure die Decan-1,10-dicarbonsäure erhalten wurde.

Zum weiteren Vergleich des Muscons mit den synthetischen γ - und δ -Methyl-cyclo-pentadecanonen⁴⁾ wurden die festen Alkohole, die durch Reduktion der flüssigen Ketone mit Natrium und Alkohol bereitet wurden, untereinander verglichen. Da die Produkte zwar vom Muscol verschiedene Smp. aufweisen, letzteres aber mit denselben keine Schmelzpunktsdepressionen zeigt, so konnte infolge der optischen Aktivität des Muscols keine Entscheidung getroffen werden.

Es wurde daher versucht, die beim Abbau des Muscons mit Chromsäure als Hauptprodukt entstehenden Dicarbonsäuren $C_{16}H_{30}O_4$ genauer aufzuklären. Dieses Gemisch von wohl zwei isomeren Dicarbonsäuren, dessen Analysenwerte sowie auch die Analysen der Methylester gut auf die angegebene Formel stimmen, konnte bisher noch nicht in die

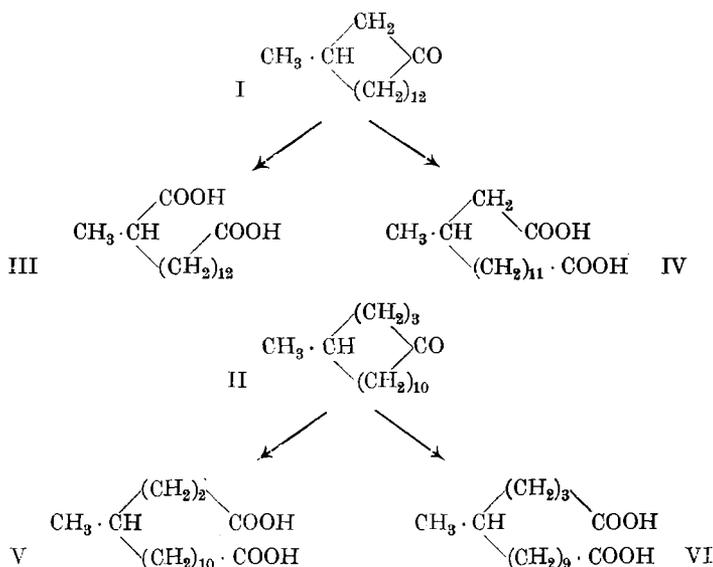
¹⁾ Da das aus Muscon hergestellte Produkt den etwas höheren Smp. besitzt, so ist dessen Dichte und Lichtbrechung wohl richtiger als die des synthetischen Produkts, das wahrscheinlich eine geringe Spur einer Verunreinigung enthält.

²⁾ VII. Mitt. vergl. Helv. 9, 715 (1926).

³⁾ Eine kürzlich publizierte gegenteilige Beobachtung von *Walbaum* ist nicht ganz genau. Vergl. darüber weiter unten.

⁴⁾ Diese Ketone wurden gemeinsam mit *H. Schinz* hergestellt, vergl. eine folgende Abhandlung.

reinen Komponenten getrennt werden. Der höchste bisher erreichte Smp. war ca. 78°¹⁾. Es wurden zum Vergleich diejenigen Methyl-tridecan-1,13-dicarbonsäuren, die sich bei der Oxydation des β - und des δ -Methyl-cyclo-pentadecanons bilden könnten, synthetisch hergestellt: aus dem β -Methyl-keton (I) leiten sich die 1- und die 2-Methyl-tridecan-1,13-dicarbonsäuren (III und IV) und vom δ -Methyl-keton (II) die 3- und die 4-Methyl-tridecan-1,13-dicarbonsäuren (V und VI) ab. Diese Synthesen wurden hauptsächlich von den Herren *Ph. Chuit*²⁾ und seinen Mitarbeitern *F. Bölsing*, *J. Hausser* und *G. Mallet* ausgeführt, denen ich für die wertvolle Hilfe auch an dieser Stelle bestens danken möchte. Ein Teil der synthetischen Versuche wurde gemeinsam mit den Herren



R. Steiger und *M. Stoll* erledigt³⁾. In folgender Tabelle sind die Smp.³⁾ der aufgeführten vier Methyl-tridecan-1,13-dicarbonsäuren zusammengestellt:

1) Zur Kontrolle der Zusammensetzung dieses nur in kleiner Menge erhaltenen und etwas unscharf schmelzenden Säureanteils wurde eine Analyse ausgeführt, die auf die Formel $\text{C}_{16}\text{H}_{30}\text{O}_4$ stimmte.

2) Diese Versuche bilden einen Teil zusammenhängender, umfangreicher synthetischer Arbeiten zur Synthese auch niedriger- und höhermolekularer Methyl-dicarbonsäuren, die für die Synthese methylierter hochgliedriger Ketone zwecks Geruchsprüfung benötigt wurden. Vergl. darüber spätere Publikationen.

3) Bezüglich der Smp. sei ganz allgemein hervorgehoben, dass nur unverhältnismässig oftmaliges Umkrystallisieren bis zum Höchstschmelzpunkt vorzudringen erlaubt. So schmelzen auch die von *Chuit* und Mitarbeitern hergestellten Säuren durchwegs höher als die in kleineren Mengen unter Zuhilfenahme von Oxydationsreaktionen gemeinsam mit *Steiger* gewonnenen Präparate. Es ist sicherlich auch der oben angegebene Smp. der 4-Methylsäure etwas zu tief.

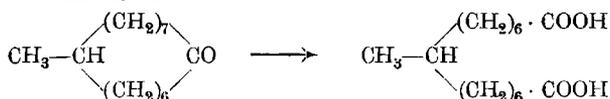
1-Methyl-tridecan-1,13-dicarbonsäure . . .	94°	(Chuit und Mitarb.)
2-Methyl-tridecan-1,13-dicarbonsäure . . .	76°	(Chuit und Mitarb.)
	70°	(gemeinsam mit Stoll)
3-Methyl-tridecan-1,13-dicarbonsäure . . .	69°	(Chuit und Mitarb.)
	63°	(gemeinsam mit Steiger)
4-Methyl-tridecan-1,13-dicarbonsäure . . .	55°	(gemeinsam mit Steiger)

Da in Erwägung zu ziehen war, dass trotz der auf die Formel $C_{16}H_{30}O_4$ stimmenden Analysenwerte den Abbausäuren des Muscons vielleicht auch gewisse Mengen der nächstniedrigeren Homologen, der methylierten Dodecan-1,12-dicarbonsäuren, hätten beigemischt sein können¹⁾, so seien auch die Smp. der bisher dargestellten Vertreter dieser Reihe hier aufgeführt:

2-Methyl-dodecan-1,12-dicarbonsäure . .	Smp. 75°
3-Methyl-dodecan-1,12-dicarbonsäure . .	Smp. 77°
4-Methyl-dodecan-1,12-dicarbonsäure . .	Smp. 74°

Das höchstschmelzende Präparat (ca. 78°) des Dicarbonsäuregemisches $C_{16}H_{30}O_4$ aus Muscon schmilzt also höher als alle diese Säuren mit Ausnahme der 1-Methyl-tridecan-1,13-dicarbonsäure, und könnte daher vorläufig unter Berücksichtigung des Umstandes, dass es noch ein Gemisch darstellt (die reine Verbindung also höher schmelzen müsste), als verunreinigte 1-Methyl-tridecan-1,13-dicarbonsäure aufgefasst werden. Danach würde dann dem Muscon die Formel der β -Methylverbindung zukommen.

H. Walbaum²⁾, der kürzlich auch die Oxydation des Muscons mit Chromsäure beschrieb, erhielt dabei eine Säure, die unscharf bei ca. 53—58° schmolz, ungefähr³⁾ auf die Formel $C_{16}H_{30}O_4$ stimmende Analysenwerte gab und optisch inaktiv war. Auf Grund der Bildung einer optisch inaktiven Dicarbonsäure aus dem optisch aktiven Keton stellt Walbaum in Anlehnung an unsere Arbeitshypothese über den Zusammenhang des Zibetons und Muscons folgende Formeln für Muscon und die Dicarbonsäure $C_{16}H_{30}O_4$ zur Diskussion:



Diese Formeln sind schon nach den oben mitgeteilten Tatsachen nicht möglich (Bildung der Decan-1,10-dicarbonsäure!). Es spricht aber auch der unscharfe Smp. des Walbaum'schen Präparats gegen einen solchen Deutungsversuch, da er auf das Vorliegen eines Gemisches

¹⁾ Auf Grund der bevorzugten Bildung von Abbauprodukten mit paariger Kohlenstoffatomzahl, sofern man hier nur die Kettenglieder (und nicht auch die Methylgruppe) mitzählt.

²⁾ J. pr. [2] 113, 166 (1926); das Eingangsdatum dieser Abhandlung (26. IV. 1926) ist später als das unserer ersten Publikation über Muscon (16. XI. 1925).

³⁾ Walbaum hat das Oxydationsprodukt des Muscons direkt umkrystallisiert und daher enthält sein Präparat vielleicht geringe Mengen weitergehender Abbauprodukte, die bei der von uns gewählten Aufarbeitung abgetrennt wurden.

von Dicarbonsäuren hinweist¹⁾, wie es aus einem unsymmetrischen Keton zu erwarten ist. Und die eine dieser Dicarbonsäuren müsste doch optisch aktiv sein. Ich habe die optische Aktivität der direkten Oxydationsprodukte des Muscons nicht geprüft, da die Säuren zunächst über die Ester getrennt wurden; das Gemisch der Methylester der Dicarbonsäuren $C_{16}H_{30}O_4$ war aber optisch aktiv, zeigte $[\alpha]_D = -2,5^{0,2}$) und lieferte merkwürdigerweise nach der alkalischen Verseifung ein vollständig inaktives Säuregemisch. Da in demselben höchstwahrscheinlich (vergl. die weiteren Ausführungen unten) ein Gemisch der 1- und der 2-Methyl-1,13-tridecan-dicarbonsäure¹⁾ vorliegt, und die letztere Säure, die rein hergestellt wurde und $[\alpha]_D = +5^0$ aufweist, unter den oben erwähnten Bedingungen nicht racemisiert wird, so lässt sich die optische Inaktivität des Säuregemisches vorläufig am besten durch das Vorliegen eines zufälligen Gemisches von gleich stark rechts- und linksdrehender Komponente erklären; denn wenn man auch für die 1-Methylsäure infolge der Lagerung des asymmetrischen Kohlenstoffatoms in Nachbarstellung zum Carbonyl eine leichte Racemisierbarkeit durch Alkali annehmen wollte, so müsste dann gerade die so nicht racemisierbare 2-Methylsäure eine Rechtsdrehung des Gemisches bedingen. Danach sollte die 1-Methylsäure linksdrehend sein, was noch durch einen Versuch zur Reindarstellung derselben geprüft werden müsste.

Da man so zur vorläufigen Annahme, dass im Muscon wahrscheinlicherweise die β -Methylverbindung vorliege, gekommen war, so wurde auf Muscon eine Abbaumethode angewandt, die speziell bei einem in β -Stellung alkylierten Keton zur Bildung reiner β -methylierter Dicarbonsäure führen sollte. Nach *L. Tétry*³⁾ liefert das Benzyliden- β -methylcyclohexanon bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat β -Methyladipinsäure, entsprechend folgender Gleichung:



Die Kondensation mit Benzaldehyd findet also, wie auch auf Grund anderer Erfahrungen zu erwarten ist, einseitig statt, da die Methylgruppe die Umsetzung mit dem benachbarten Methylen hindert. Vor der Übertragung dieser Methode aufs Muscon wurde noch zunächst eine andere Oxydationsart der Benzylidenverbindung am Beispiele des Benzyliden-cyclo-pentadecanons geprüft⁴⁾. Man durfte nämlich bei einem fünfzehngliedrigen Keton nicht Kaliumpermanganat anwenden, da es erfahrungsgemäss⁵⁾ zur Bildung des Abbauprodukts mit vierzehn

¹⁾ So entsteht auch aus 2-Methyl-cyclo-hexanon ein Gemisch der 1- und der 2-Methyl-adipinsäure, *Markownikoff*, B. **33**, 1909 (1900), A. **336**, 300 (1904) und *Bouveault* und *Tétry*, Bl. [3] **25**, 443 (1901).

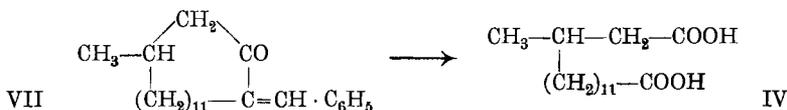
²⁾ *Helv.* **9**, 724 (1926).

³⁾ *Bl.* [3] **27**, 302 (1902).

⁴⁾ Vergl. eine spätere Abhandlung.

⁵⁾ Vergl. darüber *Helv.* **9**, 236 (1926) und diese Abhandlung, Anm. 1 auf S. 1011.

Kohlenstoffatomen Anlass hätte geben können. Es wurde daher die Benzylidenverbindung zuerst mit Ozon und dann mit Chromsäure in der Kälte behandelt. Dabei entstand aus Benzyliden-cyclo-pentadecanon glatt die Tridecan-1,13-dicarbonsäure und aus Benzyliden-muscon (VII) wurde, im Gegensatz zu dem Ergebnis der direkten Oxydation des Muscons mit Chromsäure, ein bei 69° schmelzendes¹⁾ Abbau-produkt $C_{16}H_{30}O_4$ erhalten, das den Eindruck einer einheitlichen Verbindung machte und anscheinend die d-2-Methyl-tridecan-1,13-dicarbon-



säure (IV) darstellt. Während die gleich oder ähnlich schmelzenden isomeren Methyl-dicarbonsäuren miteinander und mit diesem Abbau-produkt Schmelzpunktsdepressionen zeigen, gibt die Säure aus Benzyliden-muscon mit der synthetischen d,1-2-Methyl-tridecan-1,13-dicarbonsäure, die 7° höher schmilzt, keine Depression. Ferner zeigen beide Säuren noch eine charakteristische Eigenschaft; im Gegensatz zu den oben in Tabellen angeführten sieben methylierten Dicarbonsäuren und einer Reihe anderer höher- und niedrigermolekularer Homologen²⁾, zeigt die wiedererstartete Schmelze der beiden 2-Methyl-tridecan-1,13-dicarbonsäuren einen um etwa 10° tieferen Smp. als die ursprüngliche Substanz. Nach längerem Stehen der erstarrten Probe steigt dann der Smp. wieder bis (oder fast bis) zum Maximalwerte an. Eine ähnliche Beobachtung wurde schon früher bei der 2-Methyl-adipinsäure³⁾ gemacht. Die anderen Methyl-dicarbonsäuren zeigen dagegen nach dem Wiedererstarren der Schmelze genau den gleichen oder sogar um etwa 1° höheren Smp. (im Kapillarröhrchen im Thiele'schen Smp.-Apparat) als vorher.

Es wurden auch die Anilide der beiden 2-Methyl-tridecan-1,13-dicarbonsäuren hergestellt. Deren Smp. differiert um ca. 7° und das Gemisch derselben zeigt keine Depression.

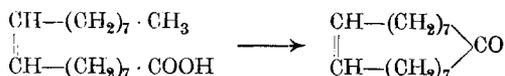
Aus der ganzen Reihe der erwähnten Tatsachen ist *mit grosser Wahrscheinlichkeit* zu folgern, dass im *Muscon* das l-β-Methyl-cyclo-pentadecanon vorliegt. Es sind Versuche im Gange, diese Folgerung noch weiter zu kräftigen durch einen Vergleich von Verbindungen dieser Reihe mit gleichen optischen Eigenschaften.

¹⁾ Es ist möglich, dass bei Verarbeitung einer grösseren Substanzmenge und durch öfteres Umkrystallisieren ein etwas höherer Smp. erreicht werden könnte.

²⁾ Es waren dies die 1-, die 3- und die 4-Methyl-tetradecan-1,14-dicarbonsäure, die 2-, die 3- und die 4-Methyl-dodecan-1,12-dicarbonsäure, die 1- und die 3-Methyl-undecan-1,11-dicarbonsäure, die 1- und die 3-Methyl-decan-1,10-dicarbonsäure, die 1-Methyl-nonan-1,9-dicarbonsäure und die 3-Methyl-hexan-1,6-dicarbonsäure.

³⁾ Wagner, B. 27, 1642 (1894).

In biochemischer Hinsicht ist es noch von Interesse darauf hinzuweisen, dass ähnlich der hypothetischen Ableitung des Zibetons aus der Ölsäure¹⁾



das Muscon in einer anderen Fettsäure, der Palmitinsäure, seinen Ursprung haben könnte:



Experimenteller Teil.

Reduktion des Muscons zum Methyl-cyclo-pentadecan.

1,7 gr Muscon wurden mit 100 gr amalgamierten Zinks und konzentrierter Salzsäure nach *Clemmensen* reduziert. Es wurde unter Einleiten von Chlorwasserstoffgas etwa 20 Stunden gekocht. Das gesamte Reaktionsprodukt siedet bei 150° (12 mm) und wurde zur Befreiung etwa beigemengter sauerstoffhaltiger Verbindungen nochmals über Natrium destilliert, wobei das Metall fast nicht angegriffen wurde. Zur Smp.-Bestimmung wurde der Kohlenwasserstoff in einer Höhe von 2 mm in ein etwas über 1 mm (innen) weites Kapillarrohr eingefüllt, in ein gegen Luftfeuchtigkeit geschütztes Petrolätherbad gebracht und von aussen mit einem Kohlendioxyd-Äthergemisch auf etwa -50° abgekühlt; nachdem der Kohlenwasserstoff erstarrt war, liess man das Petroläthergefäss bei gewöhnlicher Temperatur stehen, wobei die Innentemperatur so langsam steigen muss, dass der Smp. genügend scharf abgelesen werden kann. Er beträgt so -19° und die Mischprobe mit dem synthetischen Methyl-cyclo-pentadecan vom Smp. 19,5° schmilzt bei der gleichen Temperatur.

$$\alpha_D = 0; \quad d_4^{17} = 0,8628; \quad n_D^{17} = 1,4776;$$

$$M_D \text{ für } C_{16}H_{32} \text{ ber.} = 73,89; \quad \text{gef.} = 73,54$$

Es wird also auch hier ein negatives Inkrement bei der Molekularrefraktion beobachtet, wie beim Muscon²⁾ und anderen hochgliedrigen Ringverbindungen³⁾.

4,878 mgr Subst.	gaben 15,315 mgr CO ₂	und 6,29 mgr H ₂ O
3,938 mgr Subst.	gaben 12,360 mgr CO ₂	und 5,09 mgr H ₂ O
C ₁₆ H ₃₂	Ber. C 85,62	H 14,38%
	Gef. „ 85,61; 85,63	„ 14,43; 14,50%

Vergleich des 3- und des 4-Methyl-cyclo-pentadecanols mit Muscol.

Die beiden Vergleichsalkohole wurden durch Reduktion der synthetischen⁴⁾ methylierten Ketone mit viel Natrium in kochender alko-

¹⁾ Helv. **9**, 236 (1926). ²⁾ Helv. **9**, 721 (1926). ³⁾ Helv. **9**, 519 (1926).

⁴⁾ Vergl. eine spätere Mitteilung (gemeinsam mit *H. Schinz*).

holischer Lösung hergestellt und durch Destillation im Hochvakuum gereinigt. Der Sdp. liegt gleich dem des Muscols¹⁾ bei ca. 140° (1 mm). Alle diese Verbindungen besitzen eine campherähnliches Aussehen.

3-Methyl-cyclo-pentadecanol, Smp. 55°.

4,035 mgr Subst. gaben 11,79 mgr CO₂ und 4,78 mgr H₂O

C₁₆H₃₂O Ber. C 79,91 H 13,43%

Gef. „ 79,73 „ 13,25%

4-Methyl-cyclo-pentadecanol, Smp. 50°.

3,785 mgr Subst. gaben 11,09 mgr CO₂ und 4,51 mgr H₂O

Gef. C 79,91 H 13,33%

Ein Gemisch der beiden synthetischen Alkohole gibt keine Schmelzpunktsdepression. Auch beim Beimengen von $\frac{1}{10}$, $\frac{1}{3}$ oder gleicher Teile der Alkohole zum Muscol wird dessen Smp. etwas erhöht, und zwar umso mehr, je höher der Gehalt der Mischung an der höherschmelzenden Komponente ist.

Weitere Reinigung des Dicarbonsäuregemisches C₁₆H₃₀O₄ aus Muscon und Chromsäure.

Das früher²⁾ erhaltene Präparat wurde durch noch mehrmaliges Umkrystallisieren aus viel Petroläther bis auf einen Smp. von ca. 78° gebracht; nach dem Wiedererstarren der Substanz liegt der Smp. 1° höher.

3,378 mgr Subst. gaben 8,287 mgr CO₂ und 3,172 mgr H₂O

1,668 mgr Subst. gaben 4,080 mgr CO₂ und 1,591 mgr H₂O

C₁₆H₃₀O₄ Ber. C 67,07 H 10,58%

Gef. „ 66,93; 66,74 „ 10,50; 10,67%

Die Mischprobe dieser Substanz mit 1-Methyl-tridecan-1,13-dicarbonsäure (Smp. 94°) schmilzt oberhalb 78° und zwar umso höher, je grösser der Gehalt der Mischung an der höherschmelzenden Komponente ist.

Die Mischprobe mit der 2-Methyl-tridecan-1,13-dicarbonsäure (Smp. 76°) schmilzt dagegen bei ca. 65—70° und die mit der 3-Methyl-tridecan-1,13-dicarbonsäure (Smp. 69°) bei ca. 55—65°.

Der Smp. der 4-Methyl-tridecan-1,13-dicarbonsäure (55°) liegt schon etwas zu tief, um damit eine zuverlässige Mischprobe ausführen zu können; der Smp. derselben wird beim Zufügen einer geringen Menge der bei 78° schmelzenden Säure aus Muscon aber dennoch etwas erniedrigt.

Herstellung des Benzyliden-muscons.

Ein Gemisch von 4,6 gr Muscon und der gleichen Gewichtsmenge Benzaldehyd wurde mit einer Lösung von 1,5 gr Natrium in 50 cm³ Alkohol unter Wasserkühlung versetzt, wobei nur geringe Selbsterwärmung beobachtet wird. Das Gemisch trübt sich bald und erstarrt nach etwa $\frac{1}{2}$ Stunde gelatinös. Nach dreitägigem Stehen bei Zimmer-

¹⁾ Helv. 9, 722 (1926).

²⁾ Helv. 9, 729 (1926).

temperatur ist die Masse ganz fest geworden. Nach dem Aufnehmen in Wasser wird mit Petroläther geschüttelt und der Rückstand der Petrolätherlösung mit Wasserdampf destilliert zur Entfernung des überschüssigen Benzaldehyds. Aus dem Destillat kann noch etwas Muscon regeneriert werden, indem man durch Schütteln mit genügend Permanganatlösung den Benzaldehyd oxydiert und die neutralen Anteile aufarbeitet. Der Rückstand der Wasserdampfdestillation wurde mit Äther ausgezogen, die ätherische Lösung mit Sodalösung geschüttelt und nach dem Verdampfen des Lösungsmittels im Hochvakuum (0,5 mm) destilliert. Bei etwa 120—140° gehen 3,4 gr unverändertes Muscon über und das gebildete Kondensationsprodukt siedet bei ca. 200—220° als dickes gelbes Öl. Die Kondensation wurde mit dem regenerierten Muscon noch zweimal wiederholt und so im ganzen 3 gr Kondensationsprodukt erhalten.

Da nach den bei der analogen Umsetzung des Cyclo-pentadecanons gemachten Erfahrungen das Kondensationsprodukt zum grossen Teil aus dem Hydrat der Benzylidenverbindung besteht, wurden die 3 gr Substanz mit 3 gr gepulvertem Kaliumbisulfat 1 Stunde auf 200 erhitzt und der ätherische Auszug des Reaktionsprodukts mit Sodalösung geschüttelt. Beim Destillieren wurden 2,1 gr des bei etwa 205° (0,5 mm) ziemlich scharf siedenden Benzyliden-muscons erhalten, das ein hellgelbes Öl von etwas dünnflüssigerer Konsistenz als das hydrathaltige Produkt darstellt.

5,453 mgr Subst.	gaben	16,905 mgr CO ₂	und	5,02 mgr H ₂ O
4,883 mgr Subst.	gaben	15,110 mgr CO ₂	und	4,74 mgr H ₂ O
C ₂₃ H ₃₄ O	Ber. C	84,59	H	10,50%
	Gef. „	84,59; 84,41	„	10,41; 10,64%

Oxydation des Benzyliden-muscons.

2,1 gr Benzyliden-muscon wurden in 20 cm³ Eisessig gelöst und unter Kühlung mit Eiswasser mit Ozon behandelt. Die Ozonidlösung wurde über Nacht bei Zimmertemperatur stehen gelassen und dann eine Lösung von 0,5 gr Chromtrioxyd in 1 cm³ Wasser zugefügt. Es findet dabei nur ein geringer Temperaturanstieg statt. Im Verlaufe von 2 Stunden wurde die Lösung zweimal kurz auf etwa 60° angewärmt, wonach reine Grünfärbung eintritt. Die gleiche Operation wurde mit nochmals 0,5 gr Chromtrioxyd durchgeführt, wonach die Lösung noch schwach rötlich gefärbt bleibt. Nach dem Verdünnen mit viel Wasser wurde wiederholt mit Äther ausgezogen und die ätherische Lösung bis zur Entfärbung mit Wasser geschüttelt. Der Rückstand nach dem Verdampfen des Äthers wurde durch Kochen mit methylalkoholischer Schwefelsäure verestert und die Ester bei 0,5 mm Druck unter Abtrennung folgender Fraktionen destilliert:

1. 160—170°, 0,25 gr, 2. 170—175°, 0,95 gr, 3. 200—220°, 0,30 gr. Jede dieser Fraktionen wurde durch Kochen mit alkoholischer Kalilauge verseift und nach dem Verdampfen des Alkohols und Aufnehmen

in Wasser mit Salzsäure gefällt. Die beiden ersten Fraktionen geben vollständig feste Fällungen, während sich aus der Fraktion 3 ein nicht erstarrendes Öl abscheidet. Die Substanz aus der Fraktion 2 zeigt $[\alpha]_D =$ ungefähr $+ 5^\circ$ (in etwa 40-proz. Benzollösung). Nach dem Umkrystallisieren aus einem Benzol-Petroläthergemisch schmilzt das farblose Pulver bei $67-68^\circ$ und nach nochmaligem Umlösen bei $68-69^\circ$. Nach dem Wiedererstarren der Schmelze liegt der Smp. bei $58-60^\circ$. Die Mischprobe mit der bei 76° schmelzenden synthetischen 2-Methyltridecan-1,13-dicarbonsäure schmilzt bei $70-73^\circ$, und nach dem Wiedererstarren bei $61-62,5^\circ$.

Analyse der Säure Smp. $68-69^\circ$:

4,950 mgr Subst. gaben 12,115 mgr CO_2 und 4,65 mgr H_2O

4,898 mgr Subst. gaben 11,985 mgr CO_2 und 4,66 mgr H_2O

$\text{C}_{16}\text{H}_{30}\text{O}_4$ Ber. C 67,05 H 10,58%
 Gef. „ 66,78; 66,75 „ 10,51; 10,65%

Anilid. 0,2 gr Dicarbonsäure vom Smp. $68-69^\circ$ wurden in einer Lösung von 0,4 gr Thionylchlorid in 3 cm^3 Benzol und 5 cm^3 Petroläther 8 Tage stehen gelassen und die flüchtigen Produkte im Vakuum abgesaugt. Der Rückstand wurde in Petroläther gelöst und mit überschüssigem Anilin versetzt. Nach dem Schütteln mit Salzsäure unter gleichzeitigem Verdünnen mit Äther bleibt das Anilid als schwer lösliches Pulver in Suspension und kann abfiltriert werden. Nach einmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol liegt der Smp. bei $138-139^\circ$ und nach nochmaligem bei $139-140^\circ$. Bei der wiedererstarten Schmelze wurde der Smp. um mehrere Grade höher beobachtet. Die Mischprobe mit dem bei $132-133^\circ$ schmelzenden Anilid¹⁾ der synthetischen 2-Methyltridecan-1,13-dicarbonsäure liegt bei ca. 133° .

4,899 mgr Subst. gaben 13,880 mgr CO_2 und 4,20 mgr H_2O

5,124 mgr Subst. gaben 14,490 mgr CO_2 und 4,29 mgr H_2O

$\text{C}_{25}\text{H}_{40}\text{O}_2\text{N}_2$ Ber. C 77,00 H 9,24%
 Gef. „ 77,31; 77,12 „ 9,59; 9,37%

Versuche zur Racemisierung. Nach 50-stündigem Kochen mit 50-proz. Kalilauge ist $[\alpha]_D$ der Säure unverändert. Um prüfen zu können, ob beim Verseifen des Esters vielleicht Racemisierung stattfindet, wurde zunächst der Ester durch Kochen mit methylalkoholischer Schwefelsäure hergestellt. Dieser zeigt $[\alpha]_D =$ ungefähr $+ 4^\circ$ (in ca. 33-proz. Benzollösung). Beim Verseifen des Esters mit alkoholischer Kalilauge (zuerst 1 Tag bei Zimmertemperatur gestanden und dann einige Stunden am Rückfluss gekocht) wird die Säure mit unveränderter spezifischer Drehung zurückgewonnen.

Genf, Laboratorium der Firma *M. Naef & Co.*

¹⁾ Vergl. eine spätere Abhandlung (gemeinsam mit *M. Stoll*).

Über das Verhalten von schwer löslichen Metalloxyden in den Lösungen ihrer Salze.

Zur Kenntnis der Magnesiumoxyd-Zemente I

von W. Feitknecht.

(19. X. 26.)

Es ist eine bekannte Erscheinung, dass schwer lösliche Metalloxyde sehr oft mit den Lösungen ihrer Salze reagieren, wobei meistens undefinierbare Gemische wechselnder Zusammensetzung, zuweilen allerdings krystallisierte Produkte entstehen. Aber auch dann weichen die Angaben der verschiedenen Forscher über die Zusammensetzung solcher basischer Salze stark voneinander ab, und zwar hauptsächlich deshalb, weil sich die Produkte beim Versuch, sie zu isolieren, zersetzen, und beim Auswaschen mit Wasser schliesslich nur das Hydroxyd übrig bleibt.

Ein Teil dieser Körperklasse zeichnet sich dadurch aus, dass die Oxyde, mit geringen Mengen konzentrierter Salzlösung angerührt, plastische Massen bilden, die allmählich erhärten und ausserordentlich feste Produkte geben können, weshalb sie ausgedehnte technische Verwendung finden. Zu dieser Gruppe gehören vor allem das Magnesiumoxyd und das Zinkoxyd, aber auch Bleioxyd und andere zeigen dieselbe Erscheinung.

Bei den sehr schwach basischen Oxyden resp. Hydroxyden, hauptsächlich bei denen der 3- und 4-wertigen Metalle, kann es beim Behandeln mit den Lösungen ihrer Salze zu einer Kolloidisierung kommen, eine Eigenschaft, die ja für die Herstellung der Sole dieser Oxyde von grösster Bedeutung ist.

Charakteristisch für alle diese Reaktionen ist, dass sie in sehr hohem Masse von der physikalischen Beschaffenheit der festen in den Prozess eingeführten Materialien abhängig sind.

Etwas eingehender sind besonders die zu kolloiden Lösungen führenden Reaktionen untersucht. Dabei hat es sich gezeigt, dass eine Kolloidisierung überhaupt nur eintritt, wenn das Oxyd resp. Hydroxyd in bestimmter Form vorliegt. Die Eigenschaften der Sole sind gleichfalls noch abhängig von der Beschaffenheit des festen Ausgangsmaterials.

Im Gegensatz dazu sind die Reaktionen, die erhärtende Produkte liefern, noch wenig bekannt.

*Sorel*¹⁾, der Entdecker dieser erhärtenden Mischungen, scheint den Ursachen der Verfestigung weiter nicht nachgegangen zu sein. Später stellten verschiedene andere Forscher²⁾ fest, dass z. B. bei

¹⁾ C. r. **65**, 102 (1865).

²⁾ *Davis*, Ch. N. **25**, 258 (1872); *Krause*, A. **165**, 38 (1873); *André*, C. r. **94**, 144 (1882).

Magnesiumoxyd-Magnesiumchlorid-Gemischen, bei denen die Chloridlösung in grossem Überschuss verwendet wurde, krystallisierte nadelige Produkte auftraten. Die Bildung dieser krystallisierten Oxychloride wurde für die Erhärtung verantwortlich gemacht. Den Mechanismus der Umsetzung liessen diese Forscher ganz ausser Betracht. Sie versuchten vielmehr nur die Zusammensetzung der Oxychloride zu ermitteln, doch können, nach heutigem Ermessen, die so gefundenen Formeln nicht als bewiesen gelten, und zwar scheint das so für alle analog zusammengesetzten basischen Salze.

Da das Magnesiumoxyd die hier zu betrachtenden Erscheinungen am charakteristischsten zeigt, schien es zu einer Untersuchung am geeignetsten.

In einer vor einiger Zeit von *Kohlschütter* und *Feitknecht*¹⁾ veröffentlichten Arbeit über das Verhalten von Calciumoxyd zu Wasser waren bestimmte Vorstellungen über den innern Aufbau und die Wirkungsweise solcher durch thermische Dissoziation erhaltener Oxyde gewonnen worden. Da nun das Magnesiumoxyd dem Calciumoxyd sowohl chemisch wie der Darstellungsart nach nahe steht, so liessen sich die dort gesammelten Erfahrungen auch auf das Magnesiumoxyd übertragen. Während die Arbeit in Ausführung begriffen war, erschien eine Untersuchung von *Le Blanc* und *Richter*²⁾ über die Eigenschaften von verschiedenen Bildungsformen des Magnesiumoxyds, die unsere Vorstellung von dessen morphologischer Beschaffenheit weitgehend bestätigte.

Das Magnesiumoxyd bildet gewissermassen das Bindeglied zwischen den stark basischen und relativ leicht löslichen Erdalkalioxyden, die keine Neigung zur Bildung von kolloiden Lösungen zeigen, und den Oxyden von ausgesprochen kolloider Natur, wie dem Berylliumoxyd und den Oxyden der 3- und 4-wertigen Metalle. Es war also nicht ausgeschlossen, dass es beim Behandeln mit den Lösungen seiner Salze auch Lösungen von kolloider Beschaffenheit bilden würde.

In diesem I. Teil der Arbeit sollen Versuche mitgeteilt werden, die sich mit dem Verhalten von Magnesiumoxyd in grossen Mengen von Magnesiumsalz-, besonders Chlorid-lösungen befassen. Dabei wurde besonderes Gewicht auf das Studium des Bildungsvorganges der basischen Chloride gelegt und dessen Abhängigkeit von äussern Einflüssen, wie Beschaffenheit des Ausgangsmaterials, Konzentration der Lösung, Temperatur des Reaktionsgemisches etc.

Neben der Verfolgung des Reaktionsmechanismus wurde auch der Beeinflussung der Bildungsformen der erhaltenen Produkte einige Aufmerksamkeit geschenkt.

Schliesslich wurden mehrere Präparate von Oxychlorid, unter Berücksichtigung besonderer Vorsichtsmassregeln isoliert und analysiert.

¹⁾ *Helv.* **6**, 337 (1923).

²⁾ *Z. physikal. Ch.* **107**, 357 (1924).

Von einer genauen physikalisch-chemischen Festlegung der Existenzgebiete der einzelnen Oxychloride wurde vorläufig abgesehen, da eine solche bei den ausserordentlich kleinen Bildungsgeschwindigkeiten mit den üblichen Methoden zu zeitraubend gewesen wäre.

In einem II. Teil der Arbeit, der demnächst folgen wird, wurde den Ursachen der Verfestigung dieser Gemische nachgegangen, indem die erhärteten Produkte zur Untersuchung herangezogen wurden.

I. Beschreibung der Versuche.

1. Das Versuchsmaterial.

Wie beim Kalk kamen auch hier verschiedene wohldefinierte Bildungsformen des Oxyds zur Anwendung. Dabei erwies sich nicht jede Form zu allen Versuchen geeignet, und es musste oft die passendste durch Vorversuche ermittelt werden.

Zur Darstellung des Oxyds kamen hauptsächlich zwei Ausgangsmaterialien zur Verwendung:

a) *Magnesia carbonica pulvis* des Handels¹⁾.

Diese erwies sich unter dem Mikroskop als ein Gemisch von Nadeln verschiedener Grösse und viel amorphem Material. Sie wurde in einem elektrischen Tiegelofen eine Stunde lang auf 600° erhitzt, wobei die Kohlensäure vollständig ausgetrieben wurde. Es trat nur geringe Volumverminderung ein, und das Oxyd war ein äusserst lockeres Pulver. Unter dem Mikroskop zeigte es noch die Form des Ausgangsmaterials, allerdings waren die Ränder der Nadeln etwas unscharf und ihre disperse Beschaffenheit war deutlich erkennbar. (Fig. 14.)

In folgenden wird dieses Oxyd als $MgO_{CO,600^\circ}$ bezeichnet.

b) Krystallisiertes Magnesiumoxalat.

Geeignetes krystallisiertes Magnesiumoxalat wurde nach der folgenden Darstellungsart erhalten: Ein Gemisch von gleichen Mengen von normaler Magnesiumchlorid- und Oxalsäurelösung wurde auf ca. 80° erhitzt und hierauf mit doppelt normaler Ammoniaklösung bis zu schwach alkalischer Reaktion versetzt. Nach einiger Zeit begann sich das Oxalat als dichter krystalliner Niederschlag auszuscheiden. Trotz Innehaltung dieser Bedingungen gelang es nicht, Niederschläge von stets der gleichen Korngrösse zu erhalten. Je nach dem Aussehen unter dem Mikroskop wurde grobes, mittleres und feines Oxalat unterschieden.

Die Überführung ins Oxyd hatte sehr sorgfältig zu geschehen, da das Oxalat beim Erhitzen in starkes „Kochen“ kam und dabei viel Material verstäubt wurde. Deshalb wurde das Oxalat zuerst sorgfältig in einem Luftbad erhitzt und erst nachdem die Zersetzung im

¹⁾ Das Material enthielt Spuren von Calciumion als einzige Verunreinigung.

wesentlichen beendet war, noch eine Stunde im elektrischen Ofen bei 600° geglüht. Bezeichnung: $\text{MgO}_{\text{Ox}600^\circ}$.

Dieses Oxyd bildete vollkommene, durchsichtige Pseudomorphosen nach dem Ausgangsmaterial. Auf Fig. 12 und 13 sind das Oxalat und das daraus erhaltene Oxyd resp. Hydroxyd kaum voneinander zu unterscheiden. Bei starker Vergrößerung war allerdings die disperse Natur der Oxydkörner deutlich zu erkennen, auch zeigten sie schwache Doppelbrechung.

Die vollkommene Pseudomorphie im vorliegenden Falle ist um so auffallender, als beim Glühen des Oxalates dieses einen Gewichtsverlust von nahezu 73% erleidet; bei der geringen Volumabnahme der Körner muss deshalb ein Produkt mit sehr viel Hohlräumen entstehen, und diese scheinen, aus der Durchsichtigkeit zu schliessen, äusserst klein zu sein.

Da das Oxalat ziemlich gleichförmige Kryställchen bildete, erwies sich das daraus erhaltene Oxyd für viele der hier untersuchten Erscheinungen als besonders geeignet, denn die sich im amikroskopischen Gebiet abspielenden Vorgänge wurden daran gleichsam ins Mikroskopische übersetzt.

Zwei weitere Bildungsformen wurden erhalten, indem bei 600° hergestelltes Oxyd weiter eine gewisse Zeit auf 1100° erhitzt wurde.

Das MgO_{CO_2} erlitt dabei eine sehr starke Volumabnahme und es entstand ein ziemlich dichtes zusammengeklumptes Pulver. Infolge des starken Glühens fielen auch die pseudomorphen Nadelchen zum Teil auseinander. Bezeichnung: $\text{MgO}_{\text{CO}_2,1100^\circ}$.

Das MgO_{Ox} erlitt nur eine geringe Volumabnahme, dagegen trat die disperse Natur der Oxydkörner deutlicher hervor. Bezeichnung: $\text{MgO}_{\text{Ox}1100^\circ}$.

Da es schwierig war, die Bildungsbedingungen stets genau gleich zu halten, so ergaben zu verschiedenen Zeiten hergestellte Oxyde nicht genau übereinstimmende Werte. Besonders beim $\text{MgO}_{\text{Ox}600^\circ}$ wichen die bei den ersten Versuchen erhaltenen Resultate beträchtlich von den zuletzt gefundenen ab, was darauf zurückzuführen sein mag, dass beim Brennen dieses Oxydes nicht so wohl definierte Bedingungen eingehalten werden konnten. Jede Versuchsreihe musste deshalb stets mit zur gleichen Zeit hergestelltem Oxyd ausgeführt werden; in diesem Falle wurden gut reproduzierbare Werte erhalten. Zu verschiedenen Zeiten ausgeführte Versuche waren aber nicht streng miteinander vergleichbar.

2. Bildung der Magnesiumoxychloride aus übersättigter Lösung.

André¹⁾ fand, dass Magnesiumoxyd in beträchtlichen Mengen von konzentrierter Magnesiumchloridlösung aufgenommen wird, und dass

¹⁾ l. c.

sich aus den so erhaltenen klaren Lösungen nach einiger Zeit ein nadeliger Niederschlag von Oxychlorid ausscheidet.

Am geeignetsten zur Herstellung solcher übersättigter Lösungen erwies sich $MgO_{CO_2,600}$. In konzentrierten Lösungen wurden schon in der Kälte beträchtliche Mengen davon aufgelöst, noch mehr Oxyd wurde aber beim Erwärmen der Lösungen aufgenommen.

Die Löslichkeit stieg mit zunehmender Konzentration der Magnesiumchloridlösung, war fast Null in 2-n. Lösung, während in 8-n. Lösung mehr als 2 gr in 100 cm^3 aufgelöst wurden.

Diese Lösungen zeigten die Eigentümlichkeit, dass sie viele Stunden, ja bis Tage lang klar blieben, und es konnte weder durch mechanische Einflüsse, noch durch Zufügen von Keimen eine Ausscheidung hervorgerufen werden. Hierauf begann sich ganz allmählich ein sehr voluminöser nadeliger Niederschlag auszuschcheiden. In den konzentrierten Chloridlösungen bildete sich so viel Niederschlag, dass die ganze Flüssigkeitsmasse steif wurde.

In gleich konzentrierten Chloridlösungen, die aber verschiedene Mengen Oxyd aufgenommen hatten, schied sich das Oxychlorid in den an Oxyd stärker übersättigten Lösungen viel eher aus; so wurde in einem Falle beobachtet, dass in einer 6-n. Lösung, die an Oxyd gesättigt war, die Ausscheidung mehr als zehnmal rascher erfolgte als in einer 6-n. Lösung, die nur halb soviel Oxyd enthielt. Aus verschiedenen konzentrierten Magnesiumchloridlösungen, die an Oxyd entsprechend übersättigt waren, schieden sich die Oxychloride ungefähr gleich rasch aus.

Wurden die mit Magnesiumoxyd übersättigten Lösungen mit Wasser verdünnt, so bildete sich, je nach dem Grad der Verdünnung mehr oder weniger rasch, Magnesiumhydroxyd als flockiger, sehr voluminöser Niederschlag.

Der Niederschlag von Oxychlorid war sehr fein krystallinisch, die Nadelchen nur etwa 0,01 mm lang und ausserordentlich fein, etwas grösser in verdünnteren Lösungen. Sie waren zum grössern Teil zu sehr dichten, sternförmigen Aggregaten zusammengelagert.

Einmal ausgeschieden, löste sich das Oxychlorid beim Erwärmen nicht mehr auf. Vielmehr bildete es sich aus den übersättigten Lösungen auch in der Hitze, und zwar um so rascher, je höher die Temperatur war. Bei 95° trat schon nach 10 Minuten eine Trübung auf, und nach 1 bis 2 Stunden war bei hochkonzentrierten Lösungen die Mischung steif. Die Oxychloride fielen zunächst auch wieder in kleinen, zu sternförmigen Gebilden vereinigten Nadelchen aus. Bei längerem Erhitzen wuchsen auch grössere, frei in der Masse schwebende, bis 0,1 mm lange Nadeln.

Bei hoher Temperatur bildete sich nur in stark konzentrierten Lösungen eine voluminöse Fällung, während unterhalb einer gewissen Konzentration nur ein kleiner pulveriger Niederschlag entstand.

Eine grössere Menge einer solchen aus 6-n. Chloridlösung bei Siedetemperatur erhaltenen Fällung wurde nach der weiter hinten bei der Bereitung von Oxychloridpräparaten genauer beschriebenen Methode isoliert. Die Analyse ergab eine Zusammensetzung, die mit befriedigender Übereinstimmung der Formel $Mg(OH)_2$ entsprach, wie aus den folgenden Zahlen hervorgeht:

Ber. MgO	69,11	H ₂ O	30,89%
Gef. „	67,53	„	32,47% (aus der Differenz berechnet)

Der um etwa 1,5% zu hohe Wassergehalt mag von geringen Mengen adsorbierten Wassers und von Spuren anhaftenden Chlorids herrühren.

Das Hydroxyd schied sich aus diesen übersättigten Lösungen in Form kleiner, mehr oder weniger gut ausgebildeter Scheiben aus, also in somatoider Form¹⁾. (Fig. 16.) Nach den von *Kohlschütter* und *Egg* beschriebenen Bildungsbedingungen der somatoiden Formen erscheint es verständlich, dass diese im vorliegenden Falle auftreten, da man in den an Oxyd übersättigten Magnesiumchloridlösungen chemisch komplizierte Systeme vor sich hat, in denen das Auftreten kolloider Zwischenstufen zu erwarten ist, die Bedingungen für eine stark gestörte Krystallisation also gegeben sind.

Für jede Temperatur ergab sich eine bestimmte Konzentration, bei der an Stelle von basischem Chlorid Hydroxyd entstand. Bei der Grenzkonzentration schied sich zunächst meistens ein sehr voluminöser Niederschlag von feinen Nadelchen aus, der sich nach einigem Erhitzen als dichtes Pulver zu Boden setzte. In diesem Falle war die Ausbildung der Somatoide weniger regelmässig.

Die Konzentration, bei der an Stelle von Oxychlorid Hydroxyd entstand, wurde für verschiedene Temperaturen ermittelt. In Fig. 1 sind die so erhaltenen Punkte zu einer Kurve (K 1) verbunden. Wie aus der Figur ersichtlich ist, steigt diese Konzentration ziemlich geradlinig von ca. 2,5-n. bei 20° zu ca. 6-n. bei 97°.

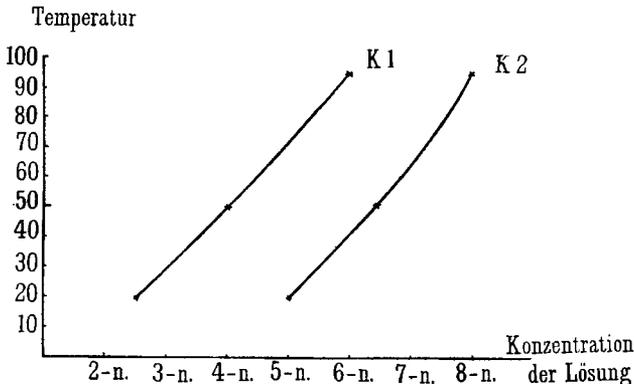


Fig. 1.

¹⁾ *Kohlschütter* und *Egg*, Helv. **8**, 457, 703 (1925).

Dieser Kurve kann aber nicht die Bedeutung einer Gleichgewichtskurve zwischen dem Existenzgebiet von Magnesiumhydroxyd und -oxychlorid im Temperatur-Konzentrations-Feld zukommen. Ganz abgesehen davon, dass die Aufnahme des Kurvenverlaufes wenig genau erfolgte, haben die später mitzuteilenden analytischen Bestimmungen ergeben, dass sich aus diesen übersättigten Lösungen kein einheitliches Oxychlorid ausscheidet, sondern, dass die Zusammensetzung der sich bildenden Produkte abhängig ist von Konzentration, Temperatur und wahrscheinlich auch dem Grad der Übersättigung. Man hat also nicht eine, sondern mehrere Gleichgewichtskurven zu erwarten.

Wurde an Stelle von Magnesiumoxyd Hydroxyd mit konzentrierter Chloridlösung behandelt, so wurde auch bei gesättigter Lösung und bei Siedetemperatur kein Hydroxyd aufgenommen und es wurde aus solchen Lösungen auch kein Oxychlorid erhalten.

Dieser Unterschied im Verhalten von Magnesiumoxyd und -hydroxyd gegenüber der Chloridlösung steht zweifellos im Zusammenhang mit der von *Le Blanc* und *Richter*¹⁾ beobachteten grössern Löslichkeit von Magnesiumoxyd in Wasser.

3. Über das Verhalten von in Magnesiumchloridlösung suspendiertem Magnesiumoxyd.

a) Untersuchungsmethoden.

Zur Untersuchung der Suspensionen von Magnesiumoxyd in den Lösungen von Magnesiumchlorid dienten hauptsächlich drei Methoden:

1. Die Bestimmung der Veränderung der Ausflussgeschwindigkeit im Viskosimeter.

2. Die Beobachtung der Veränderung des Endvolumens.

3. Die mikroskopische Untersuchung.

Es sind dies im wesentlichen dieselben, die schon bei der Untersuchung des Kalkes angewendet worden waren.

Diese Methoden ergänzten sich gewissermassen. Während die viskosimetrischen Untersuchungen sehr geeignet waren, die ersten, rasch verlaufenden Veränderungen zu verfolgen, gab die Endvolumenmethode ein besseres Mass für die Grösse der Veränderung und erlaubte es bequemer, auch sehr langsame Umwandlungen zu verfolgen. Die mikroskopischen Beobachtungen ihrerseits trugen wesentlich dazu bei, die Ergebnisse der beiden ersten Methoden richtig zu deuten.

1. Die viskosimetrischen Versuche wurden folgendermassen ausgeführt: Zu 10 cm³ Magnesiumchloridlösung im Viskosimeter wurden 0,2 gr Oxyd gegeben; nach kräftigem Durchschütteln wurde das Viskosimeter auf beiden Seiten mit Natronkalkröhrchen verschlossen, in ein Wasserbad von der gewünschten Temperatur, meistens 25⁰, gebracht, und die Ausflussgeschwindigkeit von Zeit zu Zeit bestimmt. Da die

¹⁾ l. c.

Veränderungen meistens gross waren, wurde ein Viskosimeter mit weiter Kapillare verwendet, bei dem die Ausflussgeschwindigkeit des Wassers bei 25° nur 32/5 Sekunden betrug.

2. Zur Verfolgung der Veränderungen des Endvolumens wurde Magnesiumchloridlösung in graduierte Röhren oder z. T. nur in Reagensgläser eingefüllt, 0,2 gr Oxyd hinzugegeben und aufgeschüttelt. Wenn keine Abnahme des Endvolums mehr zu beobachten war, wurde dieses abgelesen und wieder aufgeschüttelt. Bei langdauernden Versuchen wurde das Endvolumen jeweilen abgelesen, nachdem die Suspension einen Tag ruhig gestanden hatte.

3. Bei den mikroskopischen Untersuchungen konnten die Veränderungen nicht an einmal hergestellten Präparaten verfolgt werden, da in dem zwischen Objektträger und Deckglas eingeschlossenen Raum andere Verhältnisse herrschten als im frei suspendierten Material. Es wurden deshalb den zu den Endvolumversuchen hergestellten Suspensionen von Zeit zu Zeit frische Proben entnommen und unter dem Mikroskop untersucht.

b) Einfluss der Konzentration der Magnesiumchloridlösung.

Wegen seiner Lockerheit erwies sich $MgO_{CO,600}$ am geeignetsten zu diesen Versuchen.

1. Über die Veränderungen, die dieses Oxyd in verschiedenen konzentrierten Chloridlösungen bei 25° erlitt, geben die in Fig. 2 aufgezeichneten Kurven der viskosimetrischen Versuche Auskunft.

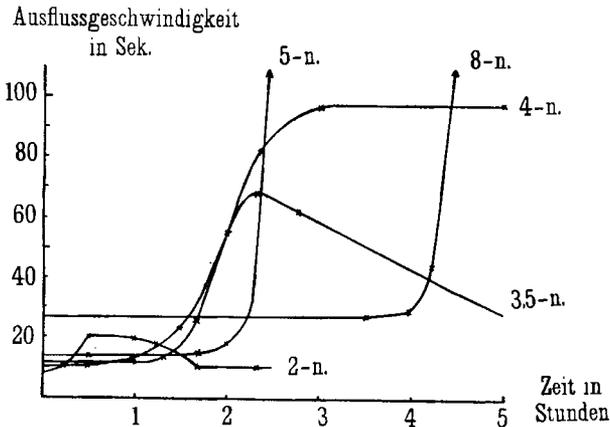


Fig. 2.

In Wasser war überhaupt keine Veränderung wahrnehmbar. Dagegen zeigte das Oxyd schon in 2-n. Lösungen ein rasches und ziemlich starkes Ansteigen der Viskosität. Diese sank aber, nach Erreichung eines Maximums zunächst langsam, dann rascher werdend fast auf ihren ursprünglichen Wert zurück.

In konzentrierterer Lösung verstrich eine etwas längere Zeit, bevor die innere Reibung zu steigen begann, erreichte dann aber einen höhern Wert. In 3,5-n. Lösung sank sie nach Erreichung einer maximalen Ausflusszeit von fast 65 Sekunden auch wieder beinahe auf den ursprünglichen Wert zurück, nicht mehr aber bei einer Konzentration von 4-n. Hier blieb die Ausflussgeschwindigkeit nach Erreichung des Maximums lange Zeit annähernd konstant, um später noch weiter langsam zuzunehmen.

Bei noch grösserer Konzentration der Lösung wurde, kurz nachdem die Zunahme der innern Reibung eingesetzt hatte, die Suspension so dickflüssig, dass sie überhaupt nicht mehr durchs Viskosimeter ging, und wurde schliesslich ganz steif. In 8-n. Lösung begann die innere Reibung sich erst nach 3,5 Stunden zu verändern. Kurz nach dem Herstellen der Suspension fing diese an durchscheinend zu werden, und nach einiger Zeit wurde sie fast ganz klar. Mit der Zunahme der Viskosität wurde sie langsam wieder trüber, war aber auch im steifen Zustande zunächst noch durchscheinend, so dass sie ganz aussah wie eine frisch hergestellte Kieselsäuregallerte. Nach und nach nahm dann die Masse im Reagensglas ein kreidiges Aussehen an.

2. Die endvolumetrischen Versuche mit demselben Oxyd stimmten mit den Ergebnissen der viskosimetrischen gut überein. Auch hier war nach Überschreitung eines gewissen Schwellenwertes der Konzentration, und zwar wieder ca. 4-n., eine sehr starke Veränderung des Oxyds zu konstatieren. Unterhalb dieser Konzentration zeigte sich nur anfänglich eine Zunahme des Endvolumens, die aber nachher wieder fast auf ihren ursprünglichen Wert zurückging. In 4-n. und konzentrierteren Lösungen wurde die Suspension nach einiger Zeit steif, und zwar um so später, je konzentrierter die Lösung war.

Die Ergebnisse einer Versuchsreihe sind, zusammen mit den mikroskopischen Beobachtungen, in Tabelle 1 zusammengestellt. Da dieses Material unter dem Mikroskop keine definierte Struktur erkennen liess, war es zu mikroskopischen Beobachtungen nicht besonders geeignet.

3. In den Präparaten, die steif wurden, hatte das Produkt unter dem Mikroskop zunächst noch ungefähr das Aussehen des Ausgangsmaterials, allerdings waren die Teilchen beträchtlich gequollen und erschienen durchscheinend. Nach einiger Zeit traten dann winzige Nadelchen auf. Wegen der Kleinheit dieser Nadelchen war der Zeitpunkt ihres ersten Auftretens auch bei der stärksten Vergrösserung (ca. 1000-fach) nicht genau festzustellen. Sie gelangten stets erst beträchtliche Zeit nach dem Steifwerden der Suspensionen, meistens nach ca. einem Tag, und wie aus der Tabelle hervorgeht bei 8-n. Lösung erst nach 3 Tagen zur Beobachtung. Zum Teil wuchsen sie, besonders in den Lösungen mittlerer Konzentration, strahlenförmig von Oxydkörnern aus.

Tabelle 1.
Umsetzung von $MgO_{CO_2, 600^\circ}$

Dauer des Versuchs	Konzentration der Lösungen				
	3,5-n.	4-n.	5-n.	6-n.	8-n.
1 Std.	E. v. = —	E. v. = 3,3	E. v. = 4,8	—	—
2 Stdn.	E. v. = 4,5 leicht flüssig	E. v. = 10 dick- flüssig	E. v. = 9,5 dick- flüssig	—	E. v. = 4,8 leicht flüssig
4 Stdn.	E. v. = 6,6	steif Struktur wie die des Ausgangsmaterials gequollen, keine Nadelchen			E. v. = 10 leicht flüssig
1 Tag	E. v. = 3,5	z. T. amorph, daneben viele ganz kleine Nadelchen			steif, amorph keine Nadelchen
3 Tage	E. v. = 3,5	keine wesentliche Veränderung			ganz kleine Nadelchen
8 Tage	—	—	—	umkrystallisiert Nadelchen bis 0,075 mm lang stark verfilzt	—
35 Tage	—	—	Beginn der Um- krystallisation wenig grosse Nadelchen	—	—
2 Mon.	E. v. = 3,8	—	umkrystallisiert grosse Nadelchen zu „Garben“ ver- einigt, bis 0,3 mm	—	—

E. v. = Endvolumen.

In verdünnteren (4-n.) und sehr konzentrierten Lösungen (8-n.) war auch bei wochenlangem Lagern der Produkte in verschlossenen Reagensgläsern keine Veränderung zu beobachten. Dagegen fand in den Lösungen mittlerer Konzentration (5- und 6-n.) eine Umkrystallisation statt. Diese machte sich erst nach einiger Zeit durch das Auftreten von bedeutend grössern Nadelchen bemerkbar. Einmal eingesetzt, schritt sie rasch weiter und der Inhalt des ganzen Reagensglases war nach relativ kurzer Zeit in ziemlich grosse Nadelchen verwandelt. In 6-n. Lösung war die Umkrystallisation schon nach 8 Tagen beendet und die Nadelchen waren in grössern unregelmässigen Klumpen stark miteinander verfilzt. In 5-n. Lösung trat die Umkrystallisation erst nach ca. einem Monat ein und war nach $1\frac{1}{2}$ bis 2 Monaten be-

endet. In diesem Falle waren die Nadelchen ungefähr doppelt so lang wie bei 6-n. Lösung und regelmässig zu garbenförmigen Aggregaten vereinigt. (Fig. 17 und 18.)

c) Einfluss der Bildungsform des Magnesiumoxyds.

Die übrigen Bildungsformen des Magnesiumoxyds zeigten wesentliche Unterschiede im Verhalten gegenüber den Magnesiumchloridlösungen.

Allerdings wiesen auch sie mehr oder weniger deutlich einen gewissen Schwellenwert der Konzentration auf, unterhalb welchem das Oxyd keine wesentliche Veränderung zeigte. Dieser Schwellenwert besass aber fast für jede Bildungsform einen andern Wert.

Verschieden war auch die Reaktionsgeschwindigkeit bei den verschiedenen Oxyden und ebenso die Ausbildungsform des krystallisierten Oxychlorids stark abhängig von der Bildungsform des Oxyds.

1. $MgO_{ox,600^\circ}$. Fig. 3 gibt einige Resultate der viskosimetrischen Versuche mit diesem Oxyd wieder. Der beim $MgO_{CO,600^\circ}$ beobachtete Anstieg und Wiederabfall der innern Reibung in verdünnten Lösungen war nur in ganz geringem Masse vorhanden und nur mit einem empfindlicheren Viskosimeter feststellbar. Wie aus der Figur zu sehen ist, war in 4-n. Lösung kaum noch eine Zunahme der Viskosität zu beobachten, und auch in 5-n. Lösung war sie noch sehr gering. Erst in 6-n. Lösung nahm die innere Reibung so stark zu, dass die Suspension nicht mehr durchs Viskosimeter ging. Der Schwellenwert lag also hier bei einer fast um 2-n. konzentrierteren Lösung als beim $MgO_{CO,600^\circ}$.

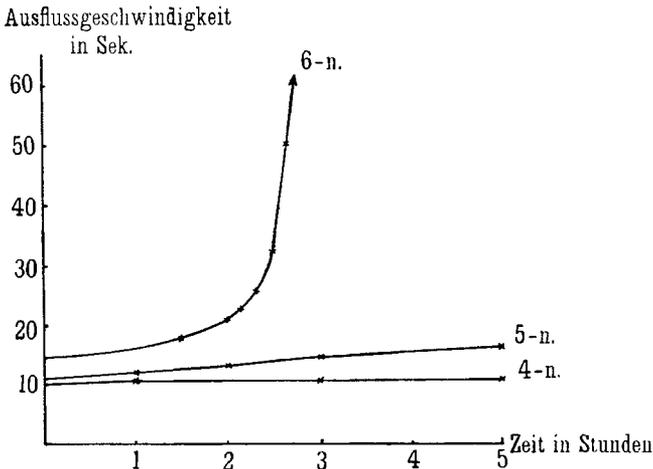


Fig. 3.

In Tabelle 2 sind die Resultate der endvolumetrischen und mikroskopischen Versuche für ein ähnliches Oxyd zusammengestellt. Hier wurde kein so ausgesprochener Schwellenwert gefunden, vielmehr

bestand innerhalb eines Konzentrationsbereiches ein allmählicher Übergang von unverändertem zu vollständig in Oxychlorid umgewandeltem Oxyd. In 4,3-n. Lösung machte sich die erste Veränderung bemerkbar, vollständige Umwandlung erfolgte aber erst in 6-n. Lösung.

Tabelle 2.
Umsetzung von MgO_{OX 600}

Dauer des Vers.	Konzentration der Lösungen				
	4-n.	4,3-n.	4,6-n.	5-n.	6-n.
4 Stdn.	E. v. = 1,0	E. v. ca. 2 ganz wenig Oxydkörner mit sehr feinen Nadelchen	E. v. ca. 2,7 wenig Oxydkörner mit sehr kleinen Nadelchen	E. v. ca. 3,5 etwas mehr Oxydkörner mit kleinen Nadelchen	E. v. ca. 3,5 ähnlich wie in 5-n.
1 Tag	E. v. = 1,0	E. v. = 3,0 wenig Oxydkörner mit sehr kleinen Nadelchen bis 0,003 mm	E. v. = 4,5 viele Oxydkörner mit sehr kleinen Nadelchen bis 0,004 mm	E. v. = 5,0 die meisten Oxydkörner mit Nadelchen bis 0,006 mm	E. v. = 10 steif, sämtliche Oxydkörner mit Nadelchen bis 0,015 mm
3 Tage	Keine Veränderung				Umwandlung in Nadelchen vollständig (Fig. 20) bis 0,2 mm
20 Tage	—	Material anderweitig verwendet	fast unverändert, wenige freie Nadeln bis 0,1 mm	z. T. unverändert, viele „freie“ Nadeln bis 0,15 mm	unverändert
30 Tage	—	—	Setzt sich nicht mehr ab, Nadeln bis 0,18 mm	steif, fast vollständig umgewandelt, Nadeln 0,2 mm	unverändert
50 Tage	—	—	Angaben fehlen	Umwandlung vollständig, Nadeln 0,24 mm	unverändert

Die Ausbildungsform des krystallisierten Oxychlorids war sehr charakteristisch. Schon nach ca. 4 Stunden, also kurz nachdem die andern Methoden eine Veränderung anzeigten, waren unter dem Mikroskop an einigen der pseudomorphen Oxydkörner ganz kleine Nadelchen sichtbar, und zwar bei allen Lösungen ungefähr zur gleichen Zeit. Die Nadelchen wuchsen senkrecht von der Oberfläche der Oxydkörner aus. Mit der Zeit vermehrten sich die von Nadelhüllen um-

gebenen Oxydkörner und die Nadelchen wuchsen an Zahl und Grösse, so dass die Körner ganz wie „Igel“ aussahen (Fig. 19). Neben diesen „Igel“ bildeten sich auch frei in der Lösung schwebende Nadelchen.

In den Lösungen verdünnter als 6-n. kam die Bildung von nadeligem Oxychlorid bald zu einem Stillstand und die Produkte veränderten sich längere Zeit nicht. In diesen Suspensionen befanden sich neben fast unveränderten Körnern von Hydroxyd Körner mit Hüllen von Nadelchen, die aber im Innern wahrscheinlich auch zur Hauptsache noch aus Hydroxyd bestanden.

Schon etwas vor der Bildung der Nadelhüllen und auch während der weitem Umwandlung zeigten die Körner, besonders in den konzentrierteren Lösungen, eine deutliche Volumzunahme. Es wurde versucht, diese durch Ausmessen mit einem Objektmikrometer quantitativ zu verfolgen, doch wurden keine befriedigenden Resultate erhalten. Die Vergrösserung der Körner ist aber deutlich aus Fig. 19 ersichtlich.

In 6-n. und konzentrierteren Lösungen schritt die Umwandlung in krystallisiertes Oxychlorid kontinuierlich weiter und war nach 3 Tagen im wesentlichen beendet. Dabei verschwand die charakteristische Zusammenlagerung der Nadelchen, die „Igel“ zerfielen vollständig, oder es blieben nur noch Häufchen von parallel gerichteten Nadelchen zurück. (Fig. 20.)

Wie aus der Tabelle zu sehen ist, veränderten sich die Produkte in den Lösungen verdünnter als 6-n. nach der ersten teilweisen Umwandlung ungefähr drei Wochen lang nicht mehr. Hierauf fingen lange, frei in der Lösung verteilte Nadeln an zu wachsen, die bald an Grösse und Zahl zunahmen, und zwar rascher in den konzentrierteren Lösungen. Auch die ursprünglich kleinen Nadelchen wandelten sich mit der Zeit um, und schliesslich bestand der ganze Inhalt der Reagensgläser aus langen einzelnen Nadeln. Die untere Grenze der Konzentration, bis zu der noch Umwandlung stattfand, konnte nicht genau ermittelt werden, doch wurde sie auch in 4,6-n. Lösung noch beobachtet.

2. $\text{MgO}_{\text{OX } 600^\circ}$, längere Zeit unter Wasser liegen gelassen, ging unter vollständiger Erhaltung der äussern Form in Hydroxyd über. Diese Pseudomorphosen waren ganz klar und unterschieden sich nur durch ihre Isotropie vom Oxalat. (Fig. 13.)

Es wurde eine kleine Menge solchen Hydroxyds hergestellt und durch Glühen wieder in Oxyd übergeführt. Dieses Oxyd verhielt sich praktisch gleich wie das direkt aus dem Oxalat erhaltene. Durch den Übergang in das Hydroxyd und das zweite Glühen war also die Umwandlung in Oxychlorid im wesentlichen beeinflussende innere Struktur nicht geändert worden.

Tiefgreifend waren die strukturellen Veränderungen, wenn die Oxyde bei hoher Temperatur, hier also 1100° , gegläht wurden. Der Unterschied im Verhalten von MgO_{CO_2} und MgO_{OX} wurde dabei sehr stark verringert.

In beiden Fällen war die Geschwindigkeit der Umwandlung viel kleiner. Im Unterschied zu den bei 600⁰ geglühten Oxyden war sie etwas grösser in den konzentrierteren Lösungen. MgO_{OX} zeigte eine etwas grössere Umsetzungsgeschwindigkeit, obschon es 32 Stunden bei 1100⁰ geglüht worden war, was im Zusammenhang sein mag mit der geringeren Volumabnahme, die dieses Oxyd beim Glühen erlitt.

Der Schwellenwert der Konzentration, bei der keine Umsetzung mehr stattfand, war scharf. In beiden Fällen lag er bei viel niedrigerer Konzentration, als bei den nur bei 600⁰ geglühten Oxyden, nämlich zwischen 2,5- und 3-n. Es ist dies gerade das Gegenteil von dem, was man erwarten würde.

In sämtlichen Lösungen, auch in 3-n., schritt die Umsetzung kontinuierlich weiter, bis alles Oxyd in Oxychlorid umgewandelt war.

Neben diesen gemeinsamen Eigenschaften zeigten die beiden Oxyde in der Art der Ausbildung des Oxychlorids doch charakteristische Unterschiede, wie aus den Tabellen 3 und 4 hervorgeht.

Tabelle 3.
Umsetzung von MgO_{CO}, 1100⁰

Dauer des Vers.	Konzentration der Lösungen				
	2,5-n.	3-n.	5-n.	6-n.	8-n.
4 Stdn.	E. v. = 1,3	E. v. = 1,3	E. v. = 1,3	E. v. = 1,3	E. v. = 1,3
1 Tag	E. v. = 1,3	E. v. = 2,5	E. v. = 2,5	E. v. = 5,0	E. v. = 9,3 kleine Nadelchen
2 Tage	unverändert	E. v. = 5,0 sehr kleine Nadelchen	E. v. = 5,0 sehr kleine Nadelchen	E. v. = 10 dickflüssig, kleine Nadelchen	steif, viele sehr kleine Nadelchen
7 Tage	—	steif, Umsetzung fast beendet, Nadelchen bis 0,06 mm	sehr ähnlich 3-n. Nadelchen bis 0,06 mm	fest, Nadelchen stark verfilzt bis 0,08 mm	Umsetzung vollständig, nicht verfilzt, Nadelchen bis 0,03 mm
17 Tage	—	Umwandlung vollständig, Nadelchen bis 0,06 mm	Umsetzung vollständig, Nadelchen bis 0,06 mm	Umsetzung vollständig, Nadelchen bis 0,08 mm	unverändert
2 Mon.	unverändert	unverändert	z. T. unverändert, daneben lange Nadeln bis 0,3 mm	unverändert	unverändert

3. Beim $MgO_{CO,1100^\circ}$ trat, kurz nach dem Eintritt der Vermehrung des Endvolumens, die Bildung von sehr kleinen Nadelchen auf. Sie entstanden frei in der Lösung schwebend und wuchsen nicht etwa von Oxydkörnern aus. Die Grösse, die sie erreichten, wechselte etwas bei den verschiedenen Lösungen, am grössten wurden sie bei mittlerer Konzentration und am kleinsten in der konzentriertesten Lösung (8-n.).

Nach beendeter Umsetzung veränderten sich die Produkte in den verdünnten und ganz konzentrierten Lösungen nicht mehr, in 5-n. Lösung dagegen setzte, wie bei dem nur bei 600° geglühten Oxyd eine Umkrystallisation ein. Die Umkrystallisation verlief bedeutend langsamer als beim schwach geglühten Oxyd, und im Gegensatz zu den dort entstehenden garbenförmigen Aggregaten entstanden hier einzelne bis 0,3 mm lange Nadeln. (Fig. 21 und 22.)

Tabelle 4.

Umsetzung von $MgO_{OX 1100^\circ}$

Dauer der Vers.	Konzentration der Lösungen				
	2,5-n.	3-n.	4-n.	5-n.	6-n.
1 Stde.	E. v. = 1,0 Körner zu	E. v. = 1,0 Flocken verklebt	E. v. = 1,0	E. v. = 1,0	E. v. = 1,0
1 Tag	un- verändert	E. v. = 4,0 Körner ver- klumpt, m. Hülle von Nadelchen, bis 0,015 mm	E. v. = 4,8 wenig verklumpt, Nadelchen z. T. frei schwebend, bis 0,03 mm	E. v. = 6,7 nicht verklumpt, Nadelchen zum grössten Teil frei, bis 0,015 mm	E. v. = 7,0 Nadelchen meist von Kör- nern wachsend bis 0,010 mm
2 Tage	un- verändert	E. v. = 7,3 Nadelchen bis 0,03 mm	E. v. = 8,3 Nadelchen bis 0,05 mm	E. v. = 8,5 Nadelchen bis 0,03 mm	E. v. = 10 steif, Nadelchen bis 0,03 mm
5 Tage	un- verändert	steif, Nadelchen stark verfilzt, Klumpen, wenig „freie“, bis 0,045 mm	steif, Nadelchen meist „freie“, bis 0,075 mm	steif, „Igel“ u. „freie“ Nadelchen bis 0,03 mm	fast nur „Igel“, wenig „freie“ Nadelchen bis 0,045 mm
10 Tage	un- verändert	Umsetzung voll- ständig, sonst unverändert	wie 3-n.	Umsetzung voll- ständig, mehr „freie“ Nadel- chen, bis 0,06 mm	Umsetzung voll- ständig, sonst unverändert
2 Mon.	—	wenig verändert, Nadelchen etwas gewachsen, bis 0,07 mm	wie 3-n. Nadelchen bis 0,09 mm	z. T. unverändert, daneben lange Nadeln, bis 0,3 mm	wenig verändert, „Igel“ z. T. zer- fallen, Nadelchen bis 0,045 mm

4. Beim $MgO_{OX 1100^\circ}$ war die Abhängigkeit der Aggregationsform der Oxychloridnadelchen von der Konzentration der Lösung noch mannig-

faltiger. Wie beim $\text{MgO}_{\text{OX } 600^\circ}$ bildeten die Nadelchen zum Teil Hüllen um die ursprünglichen Oxydkörner („Igel“).

In den verdünnten Lösungen (2,5- und 3-n.) lagerten sich die Oxydkörner kurz nach dem Einbringen in die Flüssigkeit zu grössern Flocken zusammen. Bei der Umsetzung zu Oxychlorid wuchsen die Krystallnadelchen in diesen Flocken, so dass dichte Knäuel entstanden.

In 5-n. fand keine Zusammenflockung mehr statt, und die Nadelchen bildeten sich vorwiegend frei schwebend. Dagegen hatte man in 6-n. Lösung ein ausgesprochenes Wachstum der Nadelchen von den Oxydkörnern aus, man erhielt also vorwiegend „Igel“.

Wie beim $\text{MgO}_{\text{CO}_2, 1100^\circ}$ trat auch hier nach mehreren Wochen in 5-n. Lösung eine sehr langsame Umkrystallisation zu langen Nadeln ein.

d. Einfluss der Temperatur.

Die Temperatur beeinflusste das Verhalten der Magnesiumoxyd-Magnesiumchloridsuspensionen hauptsächlich in zwei Richtungen:

1. war die Umwandlungsgeschwindigkeit stark beschleunigt,
2. stieg die Konzentration der Chloridlösung, bei der noch eine Umsetzung eintrat mit steigender Temperatur.

1. In Fig. 4 sind die Resultate von viskosimetrischen Versuchen an $\text{MgO}_{\text{CO}_2, 600^\circ}$ bei 50° wiedergegeben. Sie ist in einem doppelt so grossen Maßstab aufgetragen, wie bei Fig. 2 für 25° , da die Reaktionsgeschwindigkeit viel grösser war. Ein Vergleich der Kurven bei 25° und 50° zeigt, dass sie einen ganz ähnlichen Verlauf haben.

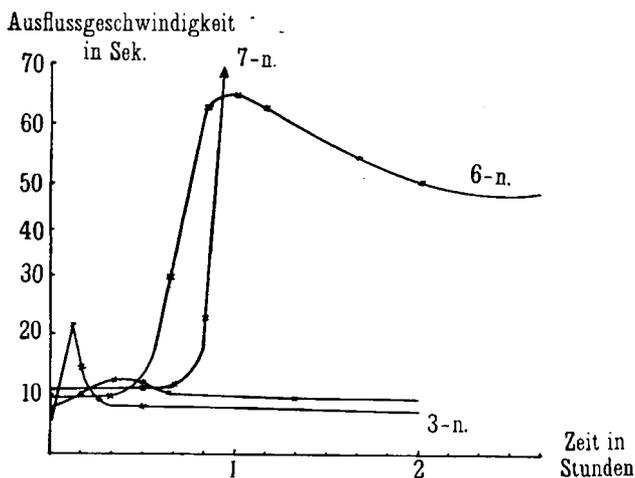


Fig. 4.

In verdünnten Lösungen (3-n.) stieg die Viskosität sehr rasch an, und die Suspension war für kurze Zeit sperrig, worauf die innere Reibung rasch wieder auf den ursprünglichen Wert abfiel. Das erreichte Maximum der Viskosität war viel grösser als bei 25° .

Wie bei 25° setzte der Anstieg der Viskosität mit steigender Konzentration später ein. Bei 5-n. Lösung erreichte die innere Reibung keinen so hohen Wert und ging auch wieder vollständig zurück. Bei 6-n. Lösung trat eine bleibende Veränderung ein, aber erst in 7-n. Lösung entstand eine Gallerte.

Auch bei höhern Temperaturen war stets ein ziemlich scharfer Schwellenwert der Konzentration feststellbar, oberhalb welchem rasche Umwandlung in Oxychlorid erfolgte.

2. In Kurve 2 Fig. 1 ist die Abhängigkeit des Schwellenwertes von der Temperatur für $\text{MgO}_{\text{OX } 600^\circ}$ aufgezeichnet, bestimmt nach der Endvolummethode. Die Kurve liegt ganz beträchtlich unterhalb der Kurve (1) für die Ausscheidung von Oxychlorid aus übersättigter Lösung. Im ganzen Temperaturbereich von 20° bis 100° war also eine grössere Konzentration der Chloridlösung notwendig, um suspendiertes Oxyd in Oxychlorid umzusetzen, als erforderlich war, um Oxychlorid aus übersättigter Lösung zu erhalten.

Für die übrigen Bildungsformen des Magnesiumoxyds wurden die Kurven nicht aufgenommen. Einzelne Versuche für $\text{MgO}_{\text{CO, } 600^\circ}$ ergaben, dass sie für dieses Oxyd zwischen Kurve 1 und 2 liegen würde.

Bei den niedern Temperaturen und kleinen Konzentrationen blieben unterhalb des Schwellenwertes die pseudomorphen Oxydkörner vollständig erhalten. Bei höhern Temperaturen, wo der Schwellenwert auch schon bei grosser Konzentration lag, wie z. B. in 6- und 7-n. Lösung bei 95°, trat beim Erwärmen fast vollständig klare Auflösung ein. Nach einiger Zeit trübte sich die Lösung wieder, und es fiel ein pulveriger Niederschlag aus, der z. T. noch aus den pseudomorphen Körnern, z. T. aber aus kleinen Teilchen ohne charakteristische Form bestand.

Bei mittlerer Konzentration schieden sich bei der erhöhten Temperatur die Oxychloridnadelchen vorwiegend frei schwebend aus und waren ziemlich gross. In konzentrierter Lösung waren sie kleiner und neigten eher dazu, Hüllen um die Oxydkörner zu bilden.

Nach dem Erkalten blieben die Produkte in den Lösungen, in denen keine Bildung von Oxychlorid stattgefunden hatte, längere Zeit unverändert. Dann setzte die Bildung von langen Nadeln ein, und zwar um so eher, je konzentrierter die Lösung war.

e) Einfluss der Oxydmenge.

Das Verhältnis von Oxydmenge zu Chloridlösung beeinflusste hauptsächlich den Zeitpunkt des Eintritts der Umsetzung.

Die hier vorliegenden Versuche wurden fast ausschliesslich mit 6-n. Lösungen und $\text{MgO}_{\text{OX } 600^\circ}$ ausgeführt und die wesentlichen Ergebnisse sind in Fig. 5 graphisch dargestellt. Es ist daraus ersichtlich, dass die Umwandlung umso eher einsetzte, je grösser die Oxydmenge im Verhältnis zur Chloridlösung war.

Auch noch bei einem Verhältnis von Oxyd zu Lösung von 1:100 verursachte die Umsetzung eine so grosse Vermehrung der Viskosität, dass nach ca. 4 Stunden die Suspension nicht mehr durchs Viskosimeter ging. Bei einem Verhältnis von 0,5:100 trat dagegen klare Auflösung ein, und erst nach ca. 16 Stunden begann sich aus dieser Lösung nadeliges Oxychlorid auszuschcheiden.

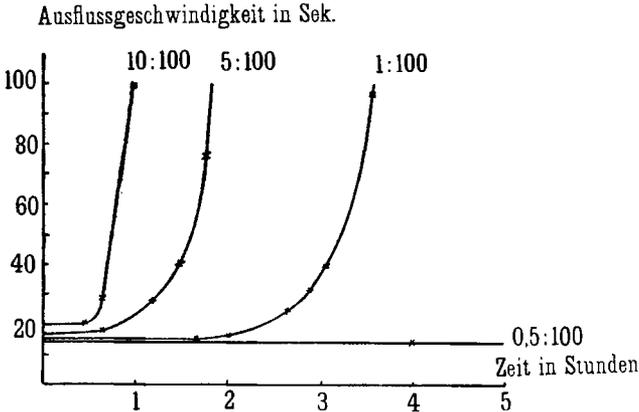


Fig. 5.

Diese Versuche waren auch bei dem gleichen Material nicht sehr gut reproduzierbar. Für die hier gegebenen Kurven wurden aus den verschiedenen Bestimmungen charakteristische Beispiele ausgewählt.

f) Einfluss von Elektrolytzusätzen zum Magnesiumchlorid.

Es wurden auch einige wenige orientierende Versuche über den Einfluss von Elektrolytzusätzen zur Magnesiumchloridlösung auf die Umsetzung des suspendierten Oxyds ausgeführt. In Fig. 6 sind die Resultate einer Versuchsreihe mit $MgO_{OX 600}$ in 4-n. Magnesiumchloridlösung, also im Konzentrationsbereich, in dem das betreffende Oxyd

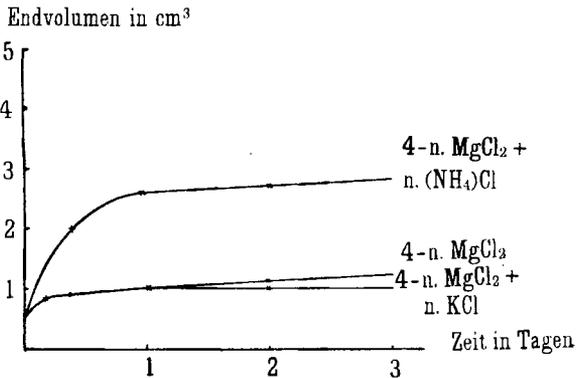


Fig. 6.

noch kein krystallisiertes Oxychlorid gab, und Zusätzen von n. Ammoniumchlorid- und n. Kaliumchloridlösung graphisch dargestellt. Während Kaliumchlorid nur einen sehr geringen, negativen Einfluss ausübte, beförderte Ammoniumchlorid die Umwandlung in Oxychlorid beträchtlich, was sich auch im Auftreten von Krystallnadelchen bemerkbar machte. Wahrscheinlich ist dieser Einfluss des Ammoniumchlorids auf die Löslichkeitsvermehrung des Hydroxyds zurückzuführen.

4. Umsetzung von Magnesiumhydroxyd zu Oxychlorid.

Im Vergleich zu der Umwandlung von Oxyd zu Oxychlorid setzte sich das Hydroxyd nur sehr langsam um. Es verstrich eine längere Zeit, bevor überhaupt eine Umwandlung einsetzte, einmal angefangen verlief aber die Reaktion relativ rasch zu Ende.

In Fig. 7 sind die Ergebnisse einer Versuchsreihe mit $Mg(OH)_2$ aus MgO_{OX600} graphisch dargestellt. Die Versuche wurden wie folgt ausgeführt: Mehrere Reagensgläser wurden mit 0,1 gr Oxyd und 10 cm^3 Wasser beschickt und ca. einen Tag stehen gelassen, wodurch das Oxyd in Hydroxyd übergeführt wurde. Hierauf wurden den einzelnen Gläsern 9, 8, ... usw. cm^3 Wasser entnommen und mit den entsprechenden Mengen 8-n. Magnesiumchloridlösung versetzt, so dass sich das Hydroxyd nunmehr in 7,2-n., 6,4-n., 5,6-n., ... usw. Lösungen befand. Der Beginn der Umwandlung machte sich durch Zunahme des Endvolumens, die stets von der Ausbildung von Oxychloridnadelchen begleitet war, deutlich bemerkbar. Der ungefähre Endpunkt der Umsetzung konnte mikroskopisch ermittelt werden. In Fig. 7 sind die so erhaltenen Zeitpunkte für die verschiedenen Konzentrationen zu Kurven verbunden. Die untere Kurve gibt den Beginn, die obere das Ende der Umwandlung an.

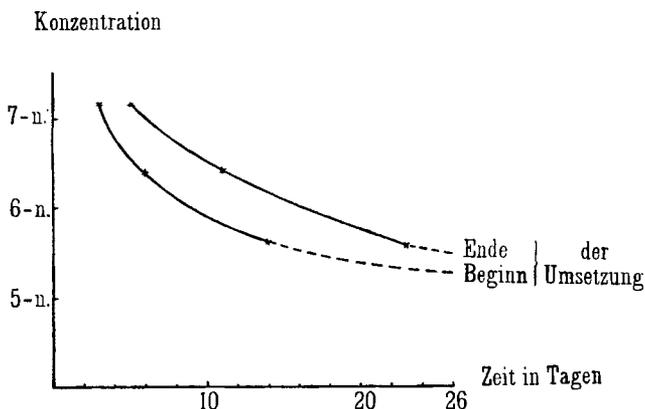


Fig. 7.

Mit sinkender Konzentration nahm der Zeitraum, der bis zum Beginn der Umwandlung verstrich, rasch zu, und bei einer Konzentration von 4,8-n. war nach zwei Monaten noch keine Umsetzung festzustellen.

Auch die Zeit, die zur Beendigung der Reaktion benötigt wurde, nahm mit abnehmender Konzentration zu, war aber stets geringer als diejenige, die bis zum Einsetzen der Umwandlung verstrich.

Das Oxychlorid bildete sich frei in der Flüssigkeit schwebend in ziemlich grossen, z. T. zu garbenförmigen Gebilden vereinigten Nadeln, nie aber wuchsen Nadelchen von den Hydroxydkörnern aus. Sie wurden grösser in verdünnterer Lösung, in 5,6-n. erreichten sie eine Länge von 0,2 mm, in 7,2-n. eine solche von nur 0,1 mm (Fig. 23).

Auch bei erhöhter Temperatur erfolgte nur sehr langsame Umwandlung von Hydroxyd zu Oxychlorid. So war bei einem wie oben hergestellten Hydroxyd nach 8-stündigem Erhitzen auf ca. 95° in 8-n. Lösung noch keine Umsetzung zu beobachten.

5. Chemische Zusammensetzung der Oxychloride.

Um zu verhüten, dass beim Auswaschen die Oxychloride zersetzt werden, wurden als Waschflüssigkeiten eine alkoholische Lösung von Magnesiumchlorid und trockenes Aceton verwendet. Erstere wurde hergestellt durch Auflösen von wasserfreiem Magnesiumchlorid in absolutem Alkohol, das Aceton wurde mit geglühter Pottasche getrocknet. Da Magnesiumchlorid in Alkohol noch beträchtlich löslich ist, wurde die überschüssige alkoholische Waschflüssigkeit durch Nachwaschen mit Aceton entfernt, in dem dieses nur sehr wenig löslich ist, das aber aus alkoholischer Lösung kein Magnesiumchlorid ausfällt.

Immerhin scheint auch so keine absolute Gewähr geboten, dass nicht einerseits eine geringe Zersetzung eintreten kann, denn durch die Verdünnung der alkoholischen Lösung durch das Wasser der Mutterlauge wird die Löslichkeit der erstern für Magnesiumchlorid erhöht. Andererseits ist infolge der teilweisen starken Verknäuelung der sehr kleinen Oxychloridkryställchen zu dichten Klumpen die Möglichkeit gegeben, dass nur schwierig vollständig ausgewaschen werden kann. Versuche, bei denen beim gleichen Material verschieden lange mit der alkoholischen Lösung ausgewaschen wurde, zeigten z. T. eine geringe Abnahme des Chlorgehaltes beim langen Auswaschen. Um die kleine Unsicherheit, die der Methode der Reindarstellung der Oxychloride noch anhaftete, etwas auszugleichen, wurden eine grössere Anzahl von Präparaten dargestellt und analysiert, und die so erhaltenen Mittelwerte lassen immerhin gewisse Schlüsse zu.

Die Darstellung der Präparate geschah in der folgenden Weise: Der Niederschlag von Oxychlorid wurde, unter Zwischenschaltung eines Manometers, in einem mit einfachdurchbohrtem Gummistopfen verschlossenen Glas-Gooch-Tiegel abgesogen. Der Gummistopfen war zur Regelung der Luftzufuhr und zur Abhaltung des Kohlendioxyds durch einen Schlauch mit Quetschhahn mit einem Natronkalkröhrchen verbunden. Nach Absaugen der Mutterlauge wurde dreimal mit der alkoholischen Waschflüssigkeit und dreimal mit Aceton ausgewaschen

und hierauf eine Stunde bei einem Druck von ca. 10 mm getrocknet. Es wurde so ein geruchloses, trockenes, sehr lockeres Pulver erhalten.

Dass bei dieser Art des Auswaschens bei normalen Niederschlägen die Mutterlauge praktisch vollständig entfernt wird, geht aus dem weiter vorne mitgeteilten Resultate über die nach dieser Methode erfolgte Isolierung von Hydroxyd aus 6-n. Lösung hervor, wo das Hydroxyd nur Spuren von Chlorion enthielt.

Die Präparate wurden z. T. gleich nach der Entnahme aus dem Gooch-Tiegel analysiert, andere wurden erst über Phosphorpentoxyd im Vakuum getrocknet. Hauptsächlich zum Vergleich mit Versuchen, über die im zweiten Teil berichtet werden soll, wurden einige Präparate im Vakuumexsikkator der Einwirkung von Wasserdampf von Zimmertemperatur ausgesetzt.

Zur Bestimmung des Chlorgehaltes wurden die Präparate in verdünnter Salpetersäure aufgelöst und das Chlorion durch Fällern mit Silbernitrat gravimetrisch bestimmt. Zur Ermittlung des Magnesiumgehaltes wurden die Oxychloride nach vorsichtigem Erhitzen auf der Bunsenflamme, wobei schon der grösste Teil der Salzsäure entwich, im elektrischen Ofen zur Gewichtskonstanz geglüht.

In Tabelle 5 ist ein Teil der Resultate zusammengestellt. Zur bessern Beurteilung sind in der 3. Kolonne einige Anhaltspunkte über Darstellungsart und Beschaffenheit der Präparate angegeben. Neben der Angabe der prozentualen Zusammensetzung der Aceton-trockenen Präparate in Kolonne 4--6, sind in Kolonne 7 und 8 die Werte auf molekulare Verhältnisse umgerechnet, und zwar auf Magnesiumchlorid als 1; die Zahlen geben also an, wie viele Molekeln MgO resp. H₂O auf eine Molekel MgCl₂ kommen. Die beiden letzten Kolonnen schliesslich enthalten die Werte, die für die Anzahl Molekeln H₂O nach der Trocknung über Phosphorpentoxyd und nach dem Aufbewahren über gesättigtem Wasserdampf von Zimmertemperatur, errechnet wurden.

Nach dieser Tabelle kann kein Zweifel mehr bestehen, dass man es bei den basischen Chloriden des Magnesiums nicht mit einem einzigen einheitlichen Körper zu tun hat, sondern dass die Zusammensetzung vielmehr von den Bildungsbedingungen abhängt.

Vor allem hatte die Konzentration der Magnesiumchloridlösung einen grossen Einfluss, und zwar nahm im allgemeinen der Chlorgehalt der basischen Chloride mit zunehmender Konzentration der Lösung zu. Eine Ausnahme davon machten die beiden Oxychloride aus 3-n. Lösung, die einen um eine ganze Molekel geringern Chloridgehalt ergaben, als die aus 3,5-n. und 4-n. erhaltenen, eine Abweichung, die nicht ganz aufgeklärt erscheint. Das Verhältnis von MgCl₂ zu MgO in den aus den verschiedenen konzentrierten Lösungen erhaltenen Produkten schwankte ungefähr zwischen 1 : 5 und 1 : 2,5.

Tabelle 5.
Zusammensetzung einiger Oxychloride.

Vers. Nr.	Konz.	Darstellungsart und Beschaffenheit	Zusammensetzung in %, Aceton-trocken			Auf 1 Mole	Mol. MgCl ₂ kommen Mole H ₂ O		
			MgCl ₂	MgO	H ₂ O	MgO	Acet.-trock.	P ₂ O ₅ -trock.	gewässert
7,8	3-n.	MgO CO ₃ 1100°, N. wenig verknäuelte, bis 0,06 mm . . .	20,30	34,11	45,59	3,97	11,87	—	—
4	3-n.	MgO OX 1100°, N. stark verklumpt, bis 0,05 mm . . .	17,90	32,18	49,92	3,97	14,74	—	—
38,1	3,5-n.	MgO CO ₃ 1100°, N wenig verknäuelte, bis 0,05 mm . . .	17,80	36,80	45,40	4,88	13,49	9,34	—
38,5	4-n.	MgO CO ₃ 1100°, N. wenig verknäuelte, bis 0,06 mm . . .	17,85	36,50	45,65	4,83	13,52	9,60	31,20
17	4-n.	übersättigte Lösung, Sterne od. freie N. 0,09 mm	17,17	37,09	45,74	5,10	14,08	—	—
38,10	4-n.	wie 17, Sterne N. 0,06 mm und freie N. bis 0,15 mm	18,95	35,78	45,27	4,46	12,62	9,63	29,60
38,2	5-n.	MgO CO ₃ 600°, 3 Monate, N. in Garben, 0,3 mm	22,82	29,65	47,53	3,07	11,01	9,58	—
38,6	5-n.	MgO CO ₃ 1100°, 3 Monate, Gemisch von 0,06 mm und 0,3 mm langen N.	21,02	30,38	48,60	3,42	12,22	9,17	23,20
38,7	5-n.	MgO CO ₃ 1100°, 7 Tage, N. bis 0,06 mm.	18,01	34,28	47,71	4,49	14,00	9,17	26,30
38,4	5-n.	MgO CO ₃ 600°, 4 Tage, fast amorph	17,80	34,56	47,64	4,57	14,15	9,43	—
38,12	5,6-n.	Mg(OH) ₂ OX 600°, N. in Garben, 0,2 mm	22,88	27,75	49,37	2,86	11,40	9,64	—
38,13	6-n.	MgO CO ₃ 1100°, 3 Mon., N. stark verknäuelte, bis 0,08 mm . . .	23,97	27,45	48,58	2,70	10,72	8,44	—
3	7-n.	übersättigte Lösung in Kälte, 4 Tage	21,27	27,73	52,00	2,97	13,22	—	—
38,11	7,2-n.	Mg(OH) ₂ OX 600°, N. in Garben, 0,1 mm	24,58 ¹⁾	30,61 ¹⁾	48,81 ¹⁾	2,94	—	9,64	—
38,3	8-n.	MgO CO ₃ 600°, N. verknäuelte, 0,005 mm	22,82	29,65	47,53	2,92	11,01	8,07	—
11/12	8-n.	MgO CO ₃ 1100°, N. wenig verknäuelte, 0,03 mm.	24,79	25,43	49,78	2,42	10,62	—	—
19	8-n.	übersättigte Lösung bei 97°, 2½ Stunden., N. in Sternen, 0,015 mm od. frei bis 0,06 mm	15,11	44,60	40,29	6,97	14,10	—	—
38,8	8-n.	übersättigte Lösung 97°, 3 Stunden, ähnlich wie 19 .	17,80	43,25	38,95	5,73	11,57	9,23	38,20
38,9	8-n.	übersättigte Lösung 97°, 7 Tage b. gewöhnlicher Temperatur, wenig verknäuelte, bis 0,06 mm	23,38	25,87	50,75	2,61	11,74	8,08	24,80

¹⁾ P₂O₅-trocken

Zudem aber hatte auch die Darstellungsart einen beträchtlichen Einfluss, und in gleich konzentrierten Lösungen schieden sich je nach den Bildungsbedingungen verschieden zusammengesetzte Produkte aus.

Dies hat seinen Grund wohl darin, dass die Zusammensetzung nicht nur von der Konzentration der Chloridlösung, sondern auch von der Übersättigung an Magnesiumoxyd und der Geschwindigkeit der Ausscheidung abhängt.

Am deutlichsten folgt dies aus der Zusammensetzung der aus 8-n. Lösungen bei Siedetemperatur ausgeschiedenen Produkte. Wurde nach $2\frac{1}{2}$ - bis 3-stündigem Erhitzen gleich abgesogen, so war das Verhältnis von $MgCl_2$ zu MgO im Oxychlorid gleich 1 : 7, oder in einem zweiten Falle, bei dem die Ausscheidung etwas langsamer erfolgte, 1 : 5,7. Wurde ein gleich hergestellter Niederschlag 7 Tage unter der Mutterlauge stehen gelassen, so wandelte er sich um, und das Verhältnis wurde 1 : 2,6.

Auch in der Kälte ausgeschiedenes Oxychlorid konnte sich nachträglich noch umwandeln, wie dies besonders aus den verschiedenen Werten der aus 5-n. Lösung erhaltenen Präparate hervorgeht. Sowohl aus $MgO_{CO, 600^\circ}$, wie aus $MgO_{CO, 1100^\circ}$ schied sich zuerst ein Produkt aus, bei dem das Verhältnis von $MgCl_2$ zu MgO 1 : 4,5 betrug. Mit der Zeit fand eine sehr langsame Umwandlung statt, und das Verhältnis der beiden Komponenten näherte sich dem Werte 1 : 3; bei $MgO_{CO, 1100^\circ}$, wo nach dem mikroskopischen Befund die Umwandlung noch nicht vollständig war, war das Verhältnis noch 1 : 3,4. Die in 5-n. Lösung beobachtete sehr langsame Umkrystallisation der ursprünglich klein ausgeschiedenen Kryställchen zu langen Nadeln beruhte also sehr wahrscheinlich auf einer chemischen Umsetzung.

Der Unterschied in der Zusammensetzung der zwei aus übersättigter 4-n. Lösung erhaltenen Produkte ist wahrscheinlich auch auf die verschiedene Übersättigung der Lösung zurückzuführen; denn bei dem Präparat mit dem kleinern Gehalt an MgO war, der Geschwindigkeit der Ausscheidung nach zu schliessen, die Übersättigung etwas kleiner gewesen.

Bei den sich bei Hydroxyd langsam ausscheidenden Krystallnadeln war das Verhältnis von $MgCl_2$ zu MgO sowohl in 5,6-, wie in 7,2-n. Lösung ungefähr 1 : 3.

Eine genaue Beziehung zwischen Zusammensetzung und Ausbildungsform oder Grösse der Krystalle schien nicht zu bestehen. Alle Oxychloride krystallisierten in langen sehr feinen Nadelchen, so dass mikroskopisch kein Schluss über die etwaige chemische Zusammensetzung möglich war, da sich auch die Aggregationsform als unabhängig von der Zusammensetzung erwies. Im allgemeinen näherten sich die grössern, also langsam gebildeten Nadeln der Zusammensetzung $1 MgCl_2 : 3 MgO$; doch zeigten auch sehr fein krystallisierte Produkte ungefähr dasselbe Verhältnis der beiden Komponenten.

Der Wassergehalt der Aceton-trockenen Produkte schwankte ungefähr zwischen 11 und 14, im Mittel 12,5 Molekeln auf eine Molekel $MgCl_2$, und stand in keiner Beziehung zum Oxydgehalt. Die Schwankungen sind deshalb wohl auf eine nicht ganz gleichmässige Austrocknung durch das Aceton zurückzuführen.

Bei der Trocknung im Vakuumexsikkator erfolgte eine nur geringe, aber sehr rasche Wasserabgabe. Genauere Entwässerungskurven wurden nicht aufgenommen, doch der allgemeinen Erscheinung nach dürfte auf einen sehr rasch ansteigenden Kurvenast ein zweiter langsam ansteigender folgen, und sich beide in einem ziemlich ausgeprägten Knickpunkt treffen.

Der Wassergehalt der Präparate, ausgedrückt in Molen Wasser auf 1 Mol $MgCl_2$ war, nach eintägigem Trocknen, ziemlich konstant. Mit Ausnahme von 3 Fällen, wo er nur ungefähr 8 Mole auf 1 Mol $MgCl_2$ betrug, schwankte er zwischen 9,2 und 9,6 Mol und zwar unabhängig vom Oxydgehalt. Berücksichtigt man, dass die Entwässerung noch einige Zeit entlang dem langsamen Kurvenast verlief, so erscheint die Annahme berechtigt, dass der Wassergehalt beim Knickpunkt 10 Mole auf 1 Mol $MgCl_2$ betrug.

Beim Aufbewahren der Präparate im Vakuumexsikkator über Wasser erfolgte eine rasche Gewichtszunahme. In Fig. 8 sind zwei der Kurven aufgezeichnet, die den zeitlichen Verlauf der Wasseraufnahme wiedergeben. Wie man sieht, verlangsamte sich die anfänglich rasche Gewichtszunahme ganz allmählich, ohne einen scharfen Knickpunkt zu bilden. Die aufgenommene Wassermenge war sehr beträchtlich, und die verschiedenen Produkte zeigten grosse Unterschiede, auch auf molekulare Verhältnisse umgerechnet. Im allgemeinen war sie, umgerechnet auf Mole Wasser auf 1 Mol $MgCl_2$, umso grösser, je grösser der gleichzeitige Magnesiumoxydgehalt war und schwankte zwischen ca. 23 und 38 Molen.

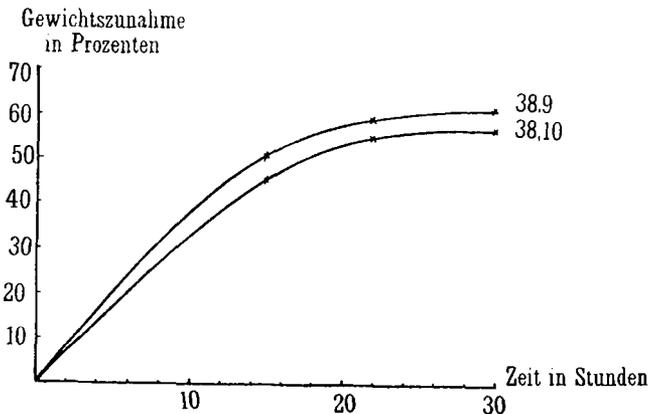


Fig. 8.

Die Präparate hatten das Aussehen von feuchten Pulvern, was sich besonders darin äusserte, dass sie sich leicht zusammenballten. Es ist deshalb anzunehmen, was auch aus der Form der Wässerungskurve zu folgen scheint, dass das aufgenommene Wasser nicht chemisch gebunden wurde, sondern es ist wahrscheinlicher, dass sich die Oxychloride zum Teil zersetzten, und das frei gewordene Magnesiumchlorid infolge seiner hygroskopischen Eigenschaften Wasser anzog, und die dabei gebildete Lösung an oder in den ursprünglichen Krystallnadelchen absorbiert blieb.

Es soll nicht versucht werden, für die einzelnen Produkte Formeln aufzustellen, obschon dies für mehrere sehr gut gehen würde. So stimmt die Zusammensetzung der aus 3,5-n. und 4-n. Lösung erhaltenen Substanzen gut mit der Formel $1 \text{ MgCl}_2, 5 \text{ MgO}, 10 \text{ H}_2\text{O}$, der aus 3-n. erhaltenen mit $1 \text{ MgCl}_2, 4 \text{ MgO}, (10 \text{ H}_2\text{O})$, der bei 5-n. fertig umgewandelten und der aus $\text{Mg}(\text{OH})_2$ erhaltenen auf $1 \text{ MgCl}_2, 3 \text{ MgO}, 10 \text{ H}_2\text{O}$ und schliesslich einiger bei 6-n. und 8-n. gebildeten auf $2 \text{ MgCl}_2, 5 \text{ MgO}, 16 \text{ H}_2\text{O}$. Es soll vielmehr vorläufig dahingestellt bleiben, ob es sich dabei durchweg um wirkliche, chemisch verschiedene Verbindungen, oder ob es sich nicht um einzelne Glieder einer kontinuierlichen Mischkrystallreihe handelt. Auch bei den Produkten, die auf keine einfache chemische Formel stimmen, kann man es entweder mit einem Gemisch verschiedener chemischer Verbindungen oder mit Zwischengliedern einer Mischkrystallreihe zu tun haben.

6. Verhalten von Magnesiumoxyd in andern Magnesiumsalzen.

Zum Vergleich wurden auch einige Versuche über das Verhalten von Magnesiumoxyd in andern Magnesiumsalzlösungen als dem Chlorid ausgeführt. Es kamen dabei hauptsächlich das Bromid, Sulfat und Nitrat in Betracht. Im grossen und ganzen verhielt sich das Oxyd darin ähnlich wie in den Chloridlösungen. In verdünnter Lösung trat ebenfalls eine anfängliche Quellung mit nachfolgender Entquellung auf. In konzentrierter Lösung wurde eine bleibende Veränderung und Bildung von krystallisierten basischen Salzen erhalten.

Im einzelnen zeigten aber die verschiedenen Salzlösungen charakteristische Unterschiede. Nach abnehmender Wirksamkeit lassen sie sich in folgende Reihe einordnen: $\text{MgCl}_2 > \text{MgBr}_2 > \text{MgSO}_4 > \text{Mg}(\text{NO}_3)_2$.

Im Folgenden sollen die Resultate einiger Versuchsreihen über den Einfluss der Konzentration der Lösungen dieser drei Salze auf die Veränderung von $\text{MgO}_{\text{CO}_2, 600^\circ}$ mitgeteilt werden. Da auch noch die langsamen Veränderungen verfolgt werden sollten, wurde die Methode der Bestimmung des Endvolumens gewählt, obschon diese die ersten raschen Einwirkungen weniger gut zu verfolgen erlaubte. Die Ergebnisse sind in Fig. 9 bis Fig. 11 graphisch dargestellt.

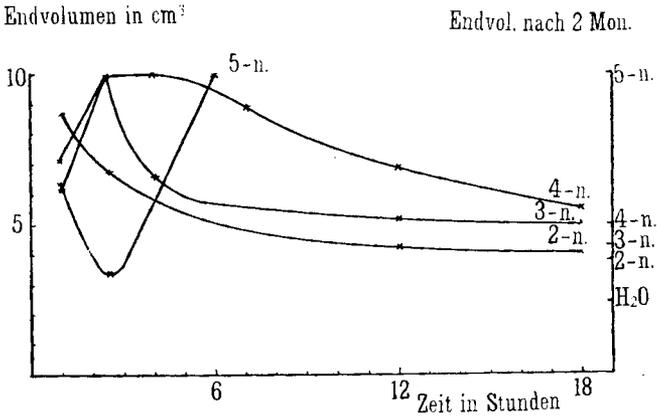


Fig. 9.

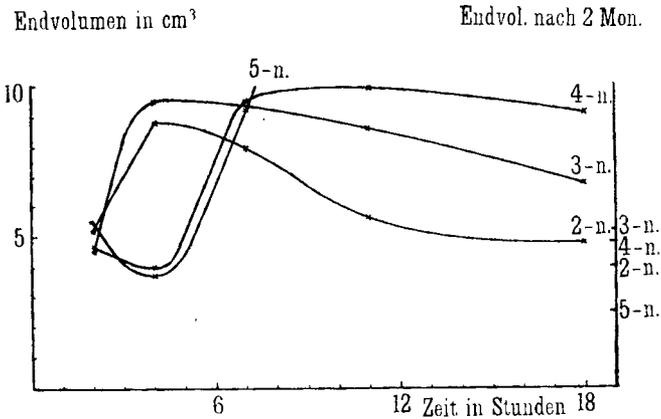


Fig. 10.

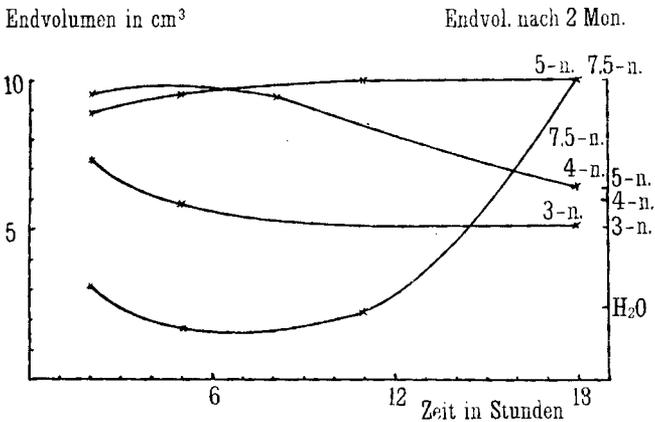


Fig. 11.

1. Am raschesten traten die Veränderungen in den Bromidlösungen ein, und die Reaktionsgeschwindigkeit war hier nahezu gleich wie in den entsprechenden Chloridlösungen. In 2—4-n. Lösungen nahm das Endvolumen, nachdem sich die Suspensionen in 3- und 4-n. Lösung einige Zeit überhaupt nicht abgesetzt hatten, rasch wieder ab. Erst von 5-n. Lösung an, also bei einer um 1-n. höhern Konzentration als beim Chlorid, wurden die Suspensionen steif. Sie waren durchscheinend und hatten ganz das Aussehen von Gallerten. Erst nach mehreren Tagen traten ganz vereinzelt Krystallnadelchen auf, die sich aber nur sehr langsam vermehrten, und auch nach zwei Monaten war ihre Anzahl noch sehr klein. Die Oxybromide zeigten also im Vergleich zu den Oxychloriden eine noch viel geringere Krystallisationsfähigkeit, was auch schon aus den Versuchen von *Tassilly*¹⁾ hervorgeht.

2. In Magnesiumsulfat trat auch erst bei 5-n. Lösungen eine bleibende starke Veränderung ein. Allerdings wurde dabei die Suspension nicht steif, sondern nur dickflüssig und behielt auch das kreidige Aussehen. Relativ rasch trat Umkrystallisation ein, und sie war nach ca. einem Monat beendet. Dabei entstanden kleine tafelige Krystalle, weshalb das Endvolumen wieder stark abnahm.

3. Beim Magnesiumnitrat wurde die Suspension in 5-n. Lösung auch steif und blieb es einige Tage. Hierauf wurde sie aber wieder dünnflüssig, und das Endvolumen nahm beträchtlich ab. Unter dem Mikroskop war darin nur pseudomorphes Hydroxyd zu erkennen. In gesättigter Lösung (ca. 7,5-n.) entstand eine durchscheinende Gallerte, die nur wenig Neigung zum Umkrystallisieren zeigte.

Wie aus den am rechten Rand der Figuren angegebenen Werten für die Endvolumina, bestimmt nach 2 Monaten, zu ersehen ist, sind sie für die entsprechenden Konzentrationen, bei den Lösungen aller Salze, das Chlorid eingerechnet, ungefähr gleich. Sie sind grösser als in reinem Wasser und nehmen durchschnittlich mit steigender Konzentration zu. Den schliesslichen Endwert erreichten sie nach ca. 10 bis 14 Tagen und ergaben nachher auch nach sehr langer Aufbewahrung stets ungefähr denselben Wert.

II. Deutung der Ergebnisse.

Obschon die Frage nach der Beziehung der verschiedenen Oxychloride zu einander und den Gleichgewichtsbedingungen in den Chloridlösungen noch offen gelassen werden muss, so gestatten die vorliegenden Versuche doch schon die Bildungsbedingungen einigermaßen zu überblicken und das Verhalten des Oxyds in den verdünnteren Lösungen zu erklären.

1. Danach kann es als feststehend gelten, dass sich die Oxychloride stets aus an Oxyd stark übersättigten Lösungen bilden. Die Ausscheidung

¹⁾ Ann. chim. [7] 17, 41 (1899).

folgt gewissen Regelmässigkeiten und ihre Geschwindigkeit hängt von Temperatur und Grad der Übersättigung ab.

Die Langsamkeit der Ausscheidung beruht wohl einerseits auf der geringen Krystallisationsgeschwindigkeit der Oxychloride, andererseits finden aber sehr wahrscheinlich in der Lösung noch chemische Umlagerungen statt, die auch nur mit einer kleinen Geschwindigkeit vor sich gehen. So kann man annehmen, dass das zuerst in Lösung gehende Oxyd nur eine lose Additionsverbindung von teilweise kolloidem Charakter mit dem Chlorid bildet, und dass die im Gitter des Oxychlorids vorhandenen Molekeln nur langsam entstehen. Für die kolloide Natur dieser Lösungen spricht die somatoide Form, in der sich daraus bei höherer Temperatur das Hydroxyd ausscheidet, und ferner der hohe Oxydgehalt der bei 97° aus 8-n. Lösung erhaltenen Produkte. Diese erscheinen nicht als wohlausgebildete Kryställchen, insofern sie nicht von scharfen Kanten begrenzt sind; sie haben vielmehr das Aussehen von kleinen Gelkörnern, denen durch die wirkenden krystallographischen Kräfte eine längliche Form aufgeprägt worden ist.

Aus diesen Vorstellungen heraus erscheint es erklärlich, dass je nach der Übersättigung an Oxyd verschieden zusammengesetzte Oxychloride auskrystallisieren, dass also bei stärkerer Übersättigung der Gehalt an Magnesiumoxyd grösser ist.

2. Zu stark übersättigten Lösungen kommt man nur bei Verwendung von Oxyd, nicht aber mit Hydroxyd. Das mag seinen Grund darin haben, dass in Berührung mit Wasser das Oxydgitter instabil wird und leicht auseinanderfällt, während das Hydroxydgitter relativ fest ist.

Diese Verschiedenheit im Verhalten von Oxyd und Hydroxyd gibt auch den Schlüssel zur Erklärung des Unterschiedes der verschiedenen Bildungsformen des Oxyds, besonders für die Verschiedenheit des Schwellenwertes der Konzentration, bei der noch Umsetzung stattfindet.

3. Das beim Calciumoxyd entwickelte Bild über den innern Aufbau solcher durch Glühen erhaltener disperser Oxyde soll auch auf das Magnesiumoxyd übertragen werden. Nach den Untersuchungen von *Gerlach* und *Pauli*¹⁾ ist auf diese Weise hergestelltes Magnesiumoxyd krystallisiert. Diese Kryställchen von ultramikroskopischer Grösse werden den Primärteilchen entsprechen, und sie sind ihrerseits zu einem grössern Verbands, den Sekundärteilchen zusammengelagert.

Beim $\text{MgO}_{\text{CO}_2, 600^\circ}$ sind, der Darstellungsart und dem Aussehen nach zu schliessen, die Primärteilchen äusserst klein und nur lose zu Sekundärteilchen verbunden.

Bringt man solches Oxyd in Chloridlösung, so wird Chlorid an der Oberfläche der Primärteilchen adsorbiert, es dringt also in das Innere

¹⁾ Z. Physik. **7**, 116 (1921), vergl. auch *Le Blanc* und *Richter*, Z. physikal. Ch. **107**, 366 (1924).

der Sekundärteilchen ein. Da die so entstehende Adsorptionsverbindung ein grösseres Volumen beansprucht, aber in den Sekundärteilchen oder Micellen festgelegt ist, so werden sich diese, falls sie, wie beim $\text{MgO}_{\text{CO}_2, 600^\circ}$ nicht sehr starr sind, ausdehnen, also quellen, worauf der beobachtete Viskositätsanstieg und die Endvolumvermehrung zurückzuführen sind.

In verdünnter Lösung wandelt sich diese Adsorptionsverbindung rasch in Hydroxyd um, das seinerseits nur eine geringe Adsorptionsfähigkeit für Magnesiumchlorid zu haben scheint, was ja, da seine Valenzen viel mehr abgesättigt sind, verständlich ist.

In konzentrierterer Lösung hingegen wandelt sich die Adsorptionsverbindung in gewöhnliches Oxychlorid um. Die Konzentration, bei der dieses geschieht, liegt aber höher als die, bei der sich Oxychlorid aus klarer übersättigter Lösung ausscheidet. Dies hat seinen Grund darin, dass die Umwandlungsgeschwindigkeit der instabilen Adsorptionsverbindung zu Hydroxyd viel grösser ist als die zu Oxychlorid. Bei sehr starker Entwicklung der innern Oberfläche, also sehr kleinen Primärteilchen, findet eine so grosse Anreicherung der Adsorptionsverbindung und deshalb Vermehrung der Umwandlungsgeschwindigkeit statt, dass das Oxyd schon in träges Hydroxyd verwandelt ist, bevor die Ausscheidung von stabilem Oxychlorid eingesetzt hat, obschon wir uns in dessen Existenzgebiet befinden.

In stark konzentrierter Lösung werden sich primär wohl auch Adsorptionsverbindungen bilden, doch lösen sich diese gleich ab und gehen in die Flüssigkeit über. Erst nachdem die Aufnahmefähigkeit der Lösung für Oxyd erschöpft ist, wird Chlorid im Innern der Sekundärteilchen adsorbiert und eine Volumzunahme eintreten. Die Umwandlung findet also in diesem Falle nur zum Teil topochemisch in den Sekundärteilchen, daneben aber auch frei in Lösung statt.

Daher rührt es, dass die Reaktion umso langsamer eintritt, je konzentrierter die Lösung ist. Dabei ist die Zunahme der Viskosität und des Endvolumens zum grossen Teil schon der Ausscheidung von Oxychlorid zuzuschreiben.

4. Da es umso länger geht, bis die Lösung an Oxyd gesättigt ist, je kleiner das Verhältnis von Oxyd zur Menge der angewandten Chloridlösung ist, tritt die Reaktion umso langsamer ein, je weniger Oxyd bei gleichbleibender Menge der Chloridlösung verwendet wird.

5. Beim $\text{MgO}_{\text{OX}, 600^\circ}$ hat man auch feine, aber festverpackte Primärteilchen anzunehmen, deshalb kann, obschon Adsorptionsverbindungen auch leicht entstehen, gleichwohl nur geringe Quellung stattfinden, weil die entgegenwirkenden Widerstände zu gross sind. Dies mag mit ein Grund sein, dass die Adsorptionsverbindungen noch leichter zerfallen als beim $\text{MgO}_{\text{CO}_2, 600^\circ}$, und bis zu einer noch höhern Konzentration

vorwiegend Hydroxyd entsteht, während nur aus der vorher entstandenen, aus den Poren der Oxydteilchen herausdiffundierten, übersättigten Lösung etwas Oxychlorid auskrystallisiert. In Lösungen verdünnter als 6-n. besteht deshalb das Innere der Oxydkörner aus Hydroxyd, das sich nur langsam in Oxychlorid umsetzt. Dabei findet Umwandlung noch bei kleinerer Konzentration statt, als wenn das gleiche Oxyd in reinem Wasser in Hydroxyd übergeführt worden ist.

Dass sich Hydroxyd auch in relativ konzentrierter Lösung nicht mehr umsetzt, beruht wahrscheinlich lediglich auf dessen geringer Löslichkeit.

6. Beim Glühen bei 1100° findet eine grosse Verringerung der innern Oberfläche statt. Dadurch nimmt die Reaktionsfähigkeit stark ab. Es kann nur eine kleine Menge der Adsorptionsverbindung entstehen und diese geht nur langsam in Lösung, aus der sich das Oxychlorid relativ grobkrystallinisch abscheidet. Auch in verdünnter Lösung ist die Menge der gebildeten Adsorptionsverbindung nur so gross, dass die Bildung von krystallisiertem Oxychlorid aus der Lösung rasch genug erfolgen kann, bevor Hydrolyse eintritt. Der Reaktionsort ist dabei aus dem Innern der Sekundärteilchen in die Lösung hinaus verlegt. Der Schwellenwert der Konzentration, bei dem eben noch Umsetzung eintritt, ist deshalb ungefähr gleich der Konzentration, bei der sich aus klarer übersättigter Lösung eben noch Oxychlorid abscheidet.

Das zunächst im Widerspruch zu den sonstigen allgemeinen Erfahrungen scheinende Ergebnis, dass bei niedriger Konzentration das stark geglühte Oxyd „besser reagiert“ als schwach geglühtes, findet so eine angemessene Erklärung.

Diesem Ergebnis scheint deshalb allgemeineres Interesse zuzukommen, weil es zeigt, wie unter Umständen ein und derselbe Stoff unter den gleichen Bedingungen je nach seiner Bildungsform ganz verschiedene Reaktionen eingehen kann und man schliesslich zu verschiedenen Endprodukten kommt. Man kann also demnach unter gegebenen äussern Verhältnissen rein durch die Wahl der geeigneten Bildungsform von mehreren möglichen, im vorliegenden Falle zwei Reaktionen eine bestimmte herausgreifen. Es entsteht dadurch eine gewisse Analogie zu der auswählenden Katalyse.

7. Auch bei höherer Temperatur scheidet sich Hydroxyd bis zu grösserer Konzentration der Chloridlösung aus bei Gegenwart von überschüssigem Oxyd als aus klaren Lösungen, obschon hierbei ein grosser Teil des Oxyds in Lösung geht. Neben der wegen der grossen Anreicherung von gelöstem Oxyd beschleunigten Hydrolyse mögen auch die nicht in Lösung gegangenen Anteile eine Rolle spielen, indem sie als Keime für die Ausscheidung des Hydroxyds wirken.

8. Bei der Umsetzung von Magnesiumoxyd in andern Magnesiumsalzlösungen scheint man es mit ganz ähnlichen Verhältnissen zu tun zu haben, nur dass durch die verschieden grosse Tendenz zur Bildung von basischen Salzen und durch die verschiedene Krystallisationsgeschwindigkeit die Reaktionen im einzelnen modifiziert werden.

Zusammenfassung.

1. Es wurde das Verhalten von Magnesiumoxyd in Magnesiumsalz-, besonders Chloridlösungen untersucht.

2. Konzentrierte Magnesiumchloridlösungen vermögen mit steigender Konzentration in zunehmenden Mengen Magnesiumoxyd aufzunehmen, nicht aber Magnesiumhydroxyd. Die aufgenommene Menge nimmt zu mit steigender Temperatur.

3. Aus diesen Lösungen scheidet sich nach längerer Zeit basisches Magnesiumchlorid als sehr fein krystalliner, nadeliger Niederschlag aus. Die Ausscheidung erfolgt umso rascher, je grösser die Übersättigung der Lösung an Oxyd und je höher die Temperatur ist.

4. Für jede Temperatur existiert ein bestimmter Schwellenwert der Konzentration, unterhalb welchem kein Oxychlorid, sondern Hydroxyd ausfällt. Diese Konzentration nimmt mit steigender Temperatur zu. Das Hydroxyd scheidet sich bei höherer Temperatur in somatoider Form aus.

5. Bei Gegenwart von überschüssigem Oxyd setzt die Reaktion umso eher ein, je verdünnter die Lösung ist.

6. Der Verlauf der Umsetzung und die entstehenden Produkte sind stark abhängig von der Bildungsform des Oxyds.

7. Der Schwellenwert der Konzentration, unterhalb welchem keine Umsetzung stattfindet, ist im allgemeinen beträchtlich höher als die Konzentration, bei der sich aus übersättigter Lösung noch Oxychlorid ausscheidet, er nähert sich letzterer bei stark geglühten Oxyden und kann bei mehr als doppelt so hoher Konzentration liegen bei schwach geglühtem Oxyd. Er nimmt mit steigender Temperatur rasch zu.

8. Auch unterhalb der Konzentration, bei der Umwandlung in Oxychlorid erfolgt, erfährt das Oxyd anfänglich eine starke Quellung, die nachher aber wieder zurückgeht. Der Betrag dieser Quellung ist sehr abhängig von der Bildungsform des Oxyds und ist besonders gross bei schwach geglühtem Oxyd aus Carbonat.

9. Die Reaktion setzt umso eher ein, je mehr Oxyd bei gleichbleibender Menge der Chloridlösung angewendet wird.

10. Das Hydroxyd setzt sich viel langsamer um. Die Reaktion setzt umso später ein und die Geschwindigkeit ist umso kleiner, je verdünnter die Lösung ist, und wird schon in relativ konzentrierten Lösungen unmessbar klein.

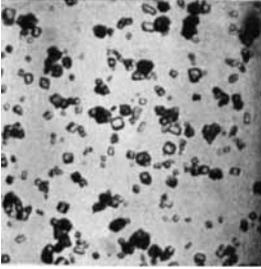


Fig. 12. Magnesiumoxalat (Vergr. 72).

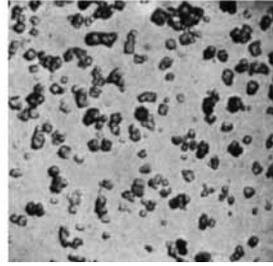


Fig. 13. Magnesiumhydroxyd, pseudomorph nach Oxalat (Vergr. 72).

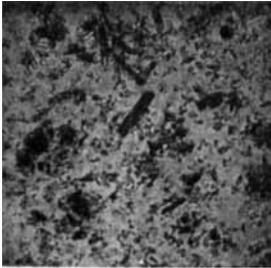


Fig. 14. Magnesiumhydroxyd aus basischem Carbonat (Vergr. 120).

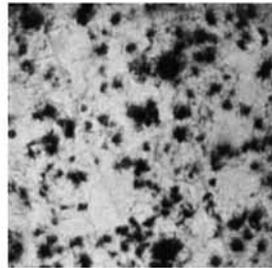


Fig. 15. Oxychlorid aus übersättigter 4-n. Lösung (Vergr. 72).

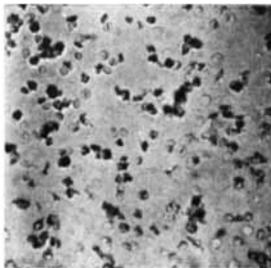


Fig. 16. Hydroxyd aus 6-n. Chloridlösung bei 97°, „Sonatoide“ (Vergr. 240).

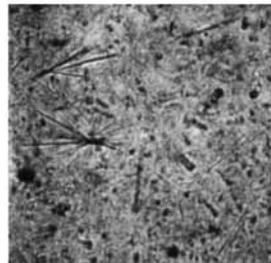


Fig. 17. Oxychlorid aus $MgO \text{ CO}_2 600^\circ$, nach 1 Monat, Beginn der Bildung langer Nadeln aus sehr fein kristallisiertem und amorphem Material (Vergr. 120).

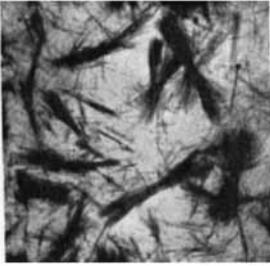


Fig. 18. Oxychlorid aus $\text{MgO}_{\text{CO}_2, 600^\circ}$, nach 2 Monaten, vollständig in grosse, garbenförmig angeordnete Büschel umgewandelt (Vergr. 44).

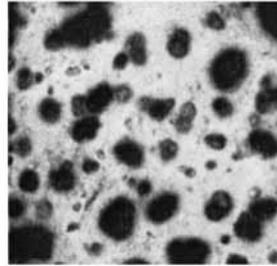


Fig. 19. Bildung von Oxychlorid aus $\text{MgO}_{\text{OX } 600^\circ}$ in 6-n. Lösung „Igel“ (Vergr. 72).

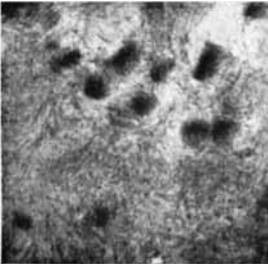


Fig. 20. Oxychlorid aus $\text{MgO}_{\text{OX } 600^\circ}$ in 6-n. Lösung Umsetzung beendet (Vergr. 120).

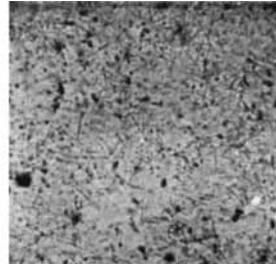


Fig. 21. Bildung von Oxychlorid aus $\text{MgO}_{\text{CO}_2, 1100^\circ}$, nach 3 Tagen, Oxychloridnadelchen, neben unveränderten Oxydkörnern (Vergr. 120).

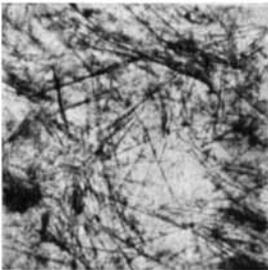


Fig. 22. Oxychlorid aus $\text{MgO}_{\text{CO}_2, 1100^\circ}$ in 5-n. Lösung, nach 2 Monaten, Bildung einzelner langer Nadeln aus fein kristallisiertem Material (Vergr. 44).

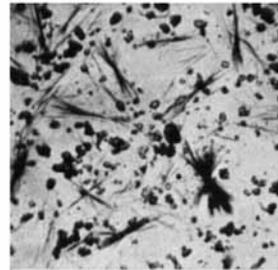


Fig. 23. Bildung von Oxychlorid aus $\text{Mg}(\text{OH})_2_{\text{OX } 600^\circ}$ Oxychloridbüschel, neben unveränderten pseudomorphen Hydroxydkörnern (Vergr. 44).

11. Die Ausbildungsform und die Zusammensetzung der Oxychloride hängt ab von der Bildungsform des Oxyds, der Konzentration der Lösung und der Temperatur.

12. Der Magnesiumoxydgehalt ist im allgemeinen umso grösser, je verdünnter die Chloridlösung ist. Das molekulare Verhältnis von Chlorid zu Oxyd schwankt ungefähr zwischen 1:2,5 und 1:5. Der Wassergehalt der über Phosphorpentoxyd getrockneten Produkte beträgt durchschnittlich 10 Mol auf 1 Mol Magnesiumchlorid.

13. Bei langem Lagern unter der Mutterlauge wandelt sich das Oxychlorid vielfach in ein Produkt von anderer Zusammensetzung um. Dabei findet ein Wachstum der Kryställchen statt.

14. Auf Grund von Vorstellungen über den innern Aufbau der durch thermische Dissoziation erhaltenen Oxyde wird versucht die Ergebnisse zu deuten.

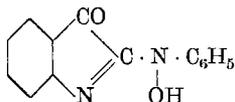
Bern, Anorganisches Laboratorium der Universität.

Über einige Derivate des Isatins und des 4-Nitro-isatins

von H. Rupe und K. Apotheker.

(28. X. 26.)

Reduktion von Isatin-phenylhydroxylamin¹⁾.



1. Mit Zinkstaub und Essigsäure²⁾: 5 gr des Isatin-Derivates werden in 250 cm³ Alkohol suspendiert, im Kohlendioxydstrom zum schwachen Sieden erhitzt und dann so lange mit Zinkstaub versetzt, bis sich die Lösung vollständig entfärbt hat. Der verschlossene Kolben wird rasch abgekühlt, dann wird vom Zinkschlamm auf einer Nutsche abgesogen, während beständig Kohlendioxyd darübergeleitet wird. Das Reduktionsprodukt fällt als weisser, krystallinischer Niederschlag aus und wird unter denselben Vorsichtsmassregeln abgesogen. Man kann den Körper in einer Kohlendioxyd-Atmosphäre aus Alkohol umkrystallisieren. Weisse Nadeln vom Smp. 176° (unter Zersetzung).

2. Katalytische Reduktion: 20 gr Isatin-phenylhydroxylamin, suspendiert in einer Mischung von 375 cm³ Alkohol und 25 cm³ Wasser

¹⁾ Helv. 7, 557 (1924).

²⁾ E. Stöcklin, Diss. Basel 1923: Über Kondensation des Isatins mit Phenylhydroxylamin.

werden nach dem Versetzen mit 40 gr Nickelkatalysator mit Wasserstoff geschüttelt. Die Hydrierung verläuft rasch, und es werden 100% der für 1 H₂ berechneten Menge Wasserstoff aufgenommen (in 2 Stdn. und 20 Min. wurden 1200 cm³ Wasserstoff aufgenommen, berechnet: 1170 cm³). Die roten Nadeln des Isatinderivates verschwinden bald in einer dunkelroten Lösung, welche schliesslich fast farblos wird, und am Schlusse hat sich das Hydrierungsprodukt in silberglänzenden Blättchen ausgeschieden. Lösung samt Katalysator werden mit Alkohol unter Durchleiten eines Kohlendioxydstromes zum Sieden erhitzt bis zur Lösung des Niederschlages. Die weitere Aufarbeitung wird wie oben geschildert vorgenommen. Ausbeute: 80%. — Diese Methode ist der Reduktion mit Zinkstaub vorzuziehen, denn das Präparat wird viel reiner. Verzichtet man auf hohe Ausbeute, so kann der Körper auf folgendem Wege in schönen Krystallen erhalten werden: 20 gr Isatin-Derivat werden in einem Gemisch von 150 cm³ Alkohol und 15 cm³ Wasser hydriert. Die Wasserstoff-Aufnahme verläuft langsamer, das Reduktionsprodukt aber scheidet sich in grosser Menge aus. Der in schönen, weissen Nadeln krystallisierende Körper ist in einer Kohlendioxyd-Atmosphäre und vor Licht geschützt längere Zeit haltbar. Schwer löslich in Alkohol, Benzol, Chloroform und Eisessig, fast unlöslich in Äther, Benzin und Tetrachlorkohlenstoff. Er hat schwach basische Eigenschaften, ist löslich in konz. Salzsäure und 50-proz. Schwefelsäure.

0,1278 gr Subst. gaben 0,3562 gr CO₂ und 0,0569 gr H₂O

0,2546 gr Subst. gaben 28,1 cm³ N₂ (14°, 738 mm)

0,2586 gr Subst., 12,954 gr Eisessig, Gefrierpunktserniedrigung = 0,34°.

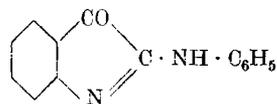
0,2370 gr Subst., 13,583 gr Naphtalin, Gefrierpunktserniedrigung = 0,515°.

C₁₄H₁₀ON₂ Ber. C 75,67 H 4,50 N 12,70% Mol.-Gew. 224

Gef. „ 75,50 „ 4,94 „ 12,54% „ 220; 233

Wir geben dem Körper die Formel:

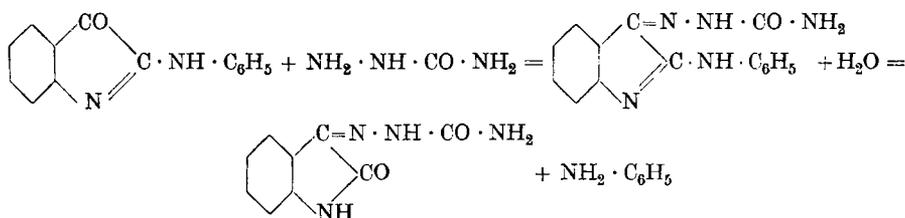
d. h. es ist das die Lactimform des Isatin-anilides.



Unter dem Einfluss von Kettoreagentien entstehen β -Derivate des Isatins, während der Anilinrest als Anilin abgespalten wird.

1. *Einwirkung von Semicarbazid*: Gibt man zu einer kaltgesättigten Lösung des Reduktionsproduktes in Alkohol die berechnete Menge Semicarbazid-chlorhydrat und Kaliumacetat, in wenig Wasser gelöst, so scheiden sich nach 4- bis 5-tägigem Stehen goldgelbe, rosettenartig gruppierte Nadeln aus, die bei 255—256° schmelzen. Es konnte leicht gezeigt werden, dass dieser Körper vollkommen identisch war mit Isatin- β -semicarbazon. Wird die Reaktion in der Wärme durchgeführt, so ist sie schon nach kurzer Zeit beendet. Das Filtrat vom Semicarbazon wurde alkalisch gemacht und mit Wasserdampf behandelt. Das übergehende Anilin konnte leicht durch eine Reihe von Reaktionen

nachgewiesen werden. Die Umsetzung ist also folgendermassen zu formulieren:



2. Mit Hydroxylamin: Als eine alkoholische Lösung von 5 gr des Reduktionsproduktes mit 1,5 gr Hydroxylamin-chlorhydrat, das in wenig Wasser gelöst und mit Soda alkalisch gemacht worden war, unter Rückfluss gekocht wurde, färbte sich die Lösung bald schwach gelb; es schieden sich kleine, grüngelbe Nadeln aus, die nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol den Smp. 202° zeigten und vollkommen identisch waren mit dem bekannten β -Isatin-oxim.

3. Mit Phenylhydrazin: Beim Kochen einer alkoholischen Lösung von 5 gr des Reduktionsproduktes mit 2,5 gr Phenylhydrazin fielen nach kurzer Zeit lange, blassgelbe Nadeln des Isatin- β -phenylhydrazones aus. Smp. 210°. In allen 3 Fällen wurde also Anilin abgespalten¹⁾.

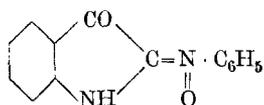
Einwirkung von verd. Salzsäure: 5 gr des Reduktionsproduktes wurden mit $\frac{1}{2}$ l Salzsäure (2:3) so lange unter Rückfluss gekocht, bis alles mit roter Farbe in Lösung gegangen war. Nach weiterem 4—5-stündigem Kochen färbte sich die Lösung beim Neutralisieren dunkelblau, konzentrierte man dann auf dem Wasserbade, so schied sich ein braunroter Körper ab, während Wasserdampf aus dem alkalisch gemachten Filtrate Anilin übertrieb. Es zeigte sich, dass dieser eigentümliche dunkelrote Körper jedesmal beim Kochen von Isatin mit Salzsäure entsteht, es ist also kein Zweifel, dass das Anilid zunächst in Isatin und Anilin gespalten worden war. Die neue Verbindung aus Isatin hat keinen Smp., sondern verkohlt allmählich oberhalb 400°. Sie ist sehr schwer löslich in Alkohol, Eisessig und Aceton, und unlöslich in den meisten andern Solventien. Beim Abkühlen einer heissen konzentrierten alkoholischen Lösung erhält man ein schönes, tief dunkelrotes Pulver. Die Verbindung ist leicht in Alkalien löslich mit tiefvioletter Farbe, in Natriumcarbonat, Barytwasser und Ammoniak aber erst beim Kochen. Wir sind uns über die Natur dieses Körpers noch nicht klar und werden deshalb erst in einer späteren Abhandlung darauf zurückkommen.

Kocht man das Reduktionsprodukt mit verd. Natronlauge, so geht es unter Blaufärbung und nachheriger Entfärbung langsam in Lösung.

¹⁾ Was die Konstitution dieser β -Derivate betrifft, vgl. Meyer-Jacobson, Lehrbuch der organischen Chemie, Bd. II, 3, S. 265 (1920).

In der Lösung lässt sich Anilin nachweisen. Durch Neutralisieren erhält man einen weissen, hochschmelzenden Körper von den Eigenschaften einer Aminosäure.

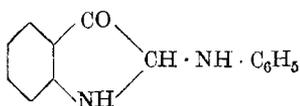
Welches ist nun die Konstitution dieses Anilido-Derivates? In mehreren Fällen ist schon gezeigt worden, dass die Kondensationsprodukte von Oxymethylenketonen mit Phenylhydroxylamin sich sehr leicht zu Aniliden reduzieren lassen¹⁾. Zweifellos ist auch in unserm Falle die Hydroxylgruppe durch Wasserstoff ersetzt worden. Vergleicht man nun diese Formel mit der des Isatin-phenylhydroxylamins, das intensiv ziegelrot gefärbt ist, so kann man die Hydroxylaminformel kaum mehr gelten lassen, weil nicht der mindeste Grund vorhanden ist, dass der Ersatz von Hydroxyl durch Wasserstoff eine derart weitgehende Änderung in der Farbe hervorbringen könnte. Man kommt dann zu einer zweiten, einer Nitronformel für das Isatin-phenylhydroxylamin.



Dagegen dürfte diese Formel tautomer sein mit der Hydroxylaminformel, weil viele Reaktionen und Umsetzungen sich von der letzteren bequemer ableiten lassen. Es ist früher schon gezeigt worden, dass es gelang, zwei verschiedene Methyläther²⁾ des Hydroxylaminderivates darzustellen. Allerdings ist es uns nur einmal gelungen, die dunkelbraune Form dieses Äthers vom Smp. 181° zu erhalten, welche viel leichter verseifbar war als der gewöhnliche Methyläther, der rote Prismen vom Smp. 152° bildet. Auch der kürzlich von dem einen von uns und *Guggenbühl*³⁾ gefundene Übergang in ein Tetrahydro-chinazolinderivat lässt sich am besten mit der Hydroxylaminformel erklären. — Was nun die Konstitution des Hydrierungsproduktes anbetrifft, so stimmen die Analysenzahlen nicht besonders gut auf die Formel $C_{14}H_{10}ON_2$ des Isatin-anilids.

$C_{14}H_{10}ON_2$	Ber. C 75,67	H 4,50	N 12,70%
$C_{14}H_{12}ON_2$	Ber. „ 75,00	„ 5,40	„ 12,50%
	Gef. „ 75,40; 74,96; 75,50	„ 5,00; 5,57; 4,94	„ 12,50; 12,40; 12,54%

Die Zusammensetzung könnte evtl. auch der Formel $C_{14}H_{12}ON_2$ entsprechen, umso mehr, als nach *Heller*⁴⁾ Isatin mit Zinkstaub und Essigsäure leicht zu einem Dihydro-isatin (Dioxindol) reduziert wird. Wenn das der Fall wäre, so hätte unser Körper die Formel eines Dihydro-isatin-anilides:



Dieser Körper ist aber schon von *Pummerer*⁵⁾ dargestellt worden. Sein Isatin-leuko-*a*-anil (2-Anilido-indoxyl) hat indes ganz andere Eigenschaften als unser Reduktionsprodukt (hell-citronengelbe Prismen vom Smp. 115—116°). Geben wir also dem Reduktionsprodukt des Phenylhydroxylaminderivates

¹⁾ Helv. **4**, 388 (1921); **5**, 205, 906 (1922); **9**, 1001 (1926).

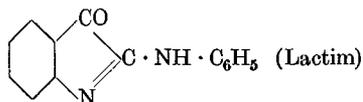
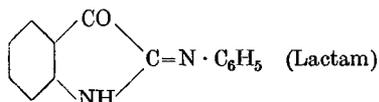
²⁾ Helv. **7**, 561 (1924).

³⁾ Helv. **8**, 358 (1925).

⁴⁾ B. **37**, 938 (1904); B. **39**, 2334 (1906).

⁵⁾ B. **43**, 1376 (1910).

die von uns zuerst angenommene Formel, so findet man, dass diese schon einem der beiden isomeren α -Anilide des Isatins zuerteilt worden ist. Bekanntlich gibt es zwei α -Anilide, das eine bildet gelbbraune Blättchen, das andere violette Prismen, beide haben denselben Smp. von 216⁰¹). Dem ersteren wird die Lactamformel, dem letzteren die Lactimformel erteilt:



Die Lactimformel kommt jetzt nicht mehr dafür in Betracht. Wir sind der Ansicht, dass beiden Anilen die Lactamformel zukommt. Durch blosses Umkrystallisieren aus Alkohol geht die gelbe in die violette Form über, ebenfalls durch Erhitzen. Beide Verbindungen werden durch verd. Salzsäure leicht in Isatin und Anilin gespalten, viel leichter als das Reduktionsprodukt vom Isatin-phenylhydroxylamin. Behandelt man die beiden Anile mit Ketoreagentien, so erhält man unter Abspaltung von Anilin α -Derivate des Isatins. Bekannt war die Reaktion schon für die Einwirkung von Phenylhydrazin²⁾ und wir haben uns in der Tat selbst davon überzeugt, dass sowohl die violette wie die braune Verbindung mit Phenylhydrazin ein und dasselbe α -Isatin-phenylhydrazon gibt vom Smp. 236⁰³).

0,2255 gr Subst. gaben 33,7 cm³ N₂ (14,5⁰, 738 mm)
C14H11ON3 Ber. N 17,72 Gef. N 17,89%

Werden die beiden Anile in alkoholischer Lösung mit einer wässrigen Lösung der berechneten Menge Semicarbazid-chlorhydrat und Kaliumacetat unter Rückfluss gekocht, so scheiden sich nach kurzer Zeit schön rotbraune, in Alkohol schwer lösliche Krystalle ab vom Smp. 226—228⁰. Da dieser Körper nicht identisch ist mit dem bekannten β -Semicarbazon vom Smp. 255—260⁰, so liegt hier zweifellos das α -Derivat vor.

0,2195 gr Subst. gaben 52,5 cm³ N₂ (13,5⁰, 742,5 mm)
C6H5O2N4 Ber. N 27,45 Gef. N 27,55%

Auch beim Kochen der beiden Anile in alkoholischer Lösung mit alkalischer Hydroxylaminlösung entsteht ein und dasselbe α -Oxim (Isonitroso-indoxyl) vom Smp. 200⁰.

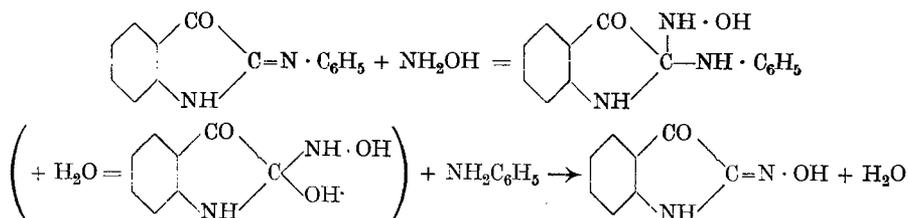
0,4800 gr Subst. gaben 73,0 cm³ N₂ (14⁰, 740 mm)
C6H5O2N2 Ber. N 17,28 Gef. N 17,12%

Diese eigentümliche Verdrängung des Anilinrestes unter Bildung von α -Verbindungen erklären wir folgendermassen: An die zweifellos sehr reaktionsfähige N=C-Lückenbindung lagert sich zuerst das Reagens, z. B. Hydroxylamin an:

¹⁾ Meyer-Jacobson, Lehrbuch II. 3, 274.

²⁾ Meyer-Jacobson, Lehrbuch II. 3, 265.

³⁾ Es sei uns gestattet, der Firma *J. R. Geigy A.-G.* (Basel) für die Überlassung von schönen Präparaten der beiden Anile, sowie der *Gesellschaft für Chemische Industrie* in Basel für die Spende von reinem Isatin unsern herzlichsten Dank auszusprechen.



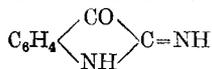
Dann kommt es zur Abspaltung von Anilin und Bildung des Oximes, wobei evtl. noch als Zwischenreaktion eine Anlagerung von Wasser anzunehmen wäre. Die Verdrängung des Anilinrestes aus dem Reduktionsprodukt des Isatin-phenylhydroxylamins unter dem Einfluss von Kettoreagentien, wobei die β -Derivate entstehen (siehe oben), dürfte andere Ursachen haben. Wir nehmen an, dass zunächst ein β -Derivat des Anilides entsteht und dass dann durch Hydrolyse Anilin abgespalten wird, sei es infolge sterischer Hinderung, sei es wegen starker Valenzbeanspruchung, infolge deren die Haftfestigkeit des Anilidorestes eine sehr geringe geworden ist¹⁾.

Reduktion von 4-Nitro-isatin²⁾ und 4-Nitro-isatin-phenylhydroxylamin.

Reduktion von 4-Nitro-isatin. Da die Reduktion mit Zinkstaub und Essigsäure Schwierigkeiten machte, so zogen wir die katalytische Hydrierung vor. 50 gr 4-Nitro-isatin werden in einem Gemisch von 500 cm³ Alkohol und 50 cm³ Wasser suspendiert und nach Zufügen von 100 gr Nickelkatalysator mit Wasserstoff geschüttelt. Der Nitro-körper geht allmählich in Lösung, deren anfangs gelbe Farbe immer mehr verschwindet, bis sie schliesslich vollkommen farblos geworden ist (nach 4½ Stunden). Wegen der ausserordentlich grossen Empfindlichkeit des neuen Reduktionsproduktes gegen Luftsauerstoff machte die Aufarbeitung so grosse Schwierigkeiten, dass wir es vorzogen, mit viel weniger Lösungsmittel zu hydrieren, um das Reduktionsprodukt gleich in fester Form zu erhalten. Suspendiert man 25 gr Nitro-isatin in 125 cm³ Alkohol und 15 cm³ Wasser, so muss 10½ Stunden geschüttelt werden, bis 4 Atome Wasserstoff aufgenommen sind.

Man verbringt die reduzierte Lösung samt Katalysator in einen Kolben mit Rückflusskühler, durch den ein lebhafter Kohlendioxidstrom eingeleitet wird, und erhitzt zum Sieden. Die silberglänzenden Krystalle lösen sich auf und wenn darauf unter Überleiten von Kohlen-

¹⁾ Unlängst glückte es *Reissert* und *Hessert* (B. 57, 964 (1924)) auf elegantem Wege, ausgehend vom o-Nitro-mandelsäure-nitril durch Reduktion mit Zink und Salzsäure zum Hydroxylamino-mandelsäureamid und von diesem zum Isatin- α -imid



zu gelangen. Bei der Einwirkung von Semicarbazid, Phenylhydrazin und Anilin entstehen aus diesem, unter Verdrängung des Imidrestes, α -Derivate des Isatins, mit Hydroxylamin, bei Gegenwart von Natriumacetat, bildet sich α - β -Isatindioxim.

²⁾ Helv. 9, 578 (1926).

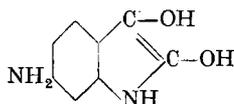
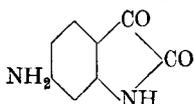
dioxyd rasch abgenutzt wird, so fällt das Reduktionsprodukt sogleich als weisser krystalliner Niederschlag aus. Man kann, wenn man durch Erwärmen der Saugflasche im Wasserbade das rasche Ausfallen des Körpers verhindert, ihn in grossen, weissen, quadratischen Blättchen erhalten, welche im Kohlendioxydstrom abgesaugt werden. Der Körper schmilzt bei 212°, ist bei Luftabschluss ziemlich beständig, fängt aber auch in einer Kohlendioxydatmosphäre nach wenigen Wochen an braun zu werden. Wegen der aussergewöhnlich grossen Empfindlichkeit gegen Luftsauerstoff war es nicht möglich, ihn umzukrystallisieren. Eine Aschenbestimmung ergab im Mittel 0,7% Asche, die bei der Analyse in Berechnung gezogen wurde.

0,2802 gr Subst. gaben 0,6085 gr CO₂ und 0,1260 gr H₂O
 0,2047 gr Subst. gaben 0,4986 gr CO₂ und 0,0976 gr H₂O
 0,1597 gr Subst. gaben 0,3397 gr CO₂ und 0,0678 gr H₂O
 0,1186 gr Subst. gaben 18,0 cm³ N₂ (16°, 738 mm)
 0,1524 gr Subst. gaben 26,6 cm³ N₂ (16°, 738 mm)

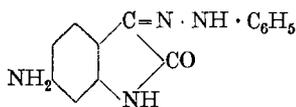
I. C ₈ H ₆ O ₂ N ₂	Ber. C 59,25	H 3,65	N 17,28%
II. C ₈ H ₈ O ₂ N ₂	Ber. „ 58,53	„ 4,87	„ 17,07%
	Gef. „ 58,94; 58,47; 58,18	„ 5,03; 5,21; 4,77	„ 17,16; 16,81%

(I = 4-Amino-isatin, II = 4-Amino-dioxindol).

Die Verbindung ist schwer löslich in kaltem Alkohol und Essigester, unlöslich in Benzol, Benzin, Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff, leicht löslich ist sie nicht nur in Mineralsäuren, sondern auch in den stärkeren organischen Säuren, andererseits löst sie sich aber auch in Alkalilauge, heisser Sodalösung und Ammoniak. Aus den Analysenresultaten ist nicht ohne weiteres ersichtlich, ob 4-Amino-isatin oder 4-Amino-dioxindol vorliegt:



Ja, es muss gesagt werden, dass die Analysen weit besser auf das Dihydroderivat stimmen. Wir haben Isatin selbst in wässrig-alkoholischer Lösung mit Nickelkatalysator hydriert. Die roten Nadeln gingen bald in Lösung, welche schliesslich ganz farblos wurde, als 80% Wasserstoff, berechnet auf 1 Mol H₂, aufgenommen worden waren. Schon beim Abfiltrieren vom Katalysator färbt sich die Lösung sehr stark, Zusatz von Wasser fällt nichts aus. Fügt man zu der frisch reduzierten Lösung Phenylhydrazin, so scheidet sich rasch ein gelber Niederschlag aus. Nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bildet er rosettenartig gruppierte gelbe Nadeln, welche vollkommen identisch waren mit Isatin-β-phenylhydrazon. Wir dürfen trotzdem mit ziemlicher Sicherheit annehmen, dass bei dieser Reduktion Dioxindol entstanden ist, dessen ungemein grosse Neigung zur Rückbildung von Isatin durch Oxydation bekannt ist. Das reduzierte Amino-isatin gibt sehr schön die Indopheninreaktion.



Einwirkung von Phenylhydrazin auf das 4-Amino-dioxindol: Versetzt man eine frisch reduzierte farblose Lösung von 4-Amino-isatin mit der berechneten Menge Phenyl-

hydrazin, so färbt sie sich nach kurzem Kochen dunkelrot. Man lässt über Nacht stehen und destilliert den Alkohol so weit ab, bis an der Oberfläche der Lösung dunkle Krystalle sich absetzen. Beim Abkühlen scheiden sich sehr schöne granatrote Nadeln ab, die nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol den Smp. 243 bis 245° zeigen.

0,1866 gr Subst. gaben 0,4550 gr CO₂ und 0,07 gr H₂O

0,2121 gr Subst. gaben 41,1 cm³ N₂ (14°, 737 mm)

C₁₄H₁₂ON₄ Ber. C 66,66 H 4,76 N 22,22%

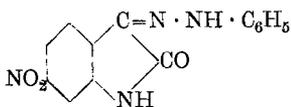
Gef. „ 66,73 „ 4,56 „ 21,98%

Nach der Analyse ist hier zweifellos ein Phenylhydrazon des 4-Amino-isatins entstanden. Dass es sich um ein β -Hydrazon handelt, konnte dadurch bewiesen werden, dass es gelang, denselben Körper durch Reduktion von 4-Nitro-isatin- β -phenylhydrazon zu erhalten. 5 gr 4-Nitro-isatin löst man in 200 cm³ Alkohol und setzt zu der siedenden Flüssigkeit 1 Mol Phenylhydrazin. Bald fällt ein brauner Niederschlag aus, der, aus Alkohol umkrystallisiert, ein dunkelbraunes, krystallines Pulver vom Smp. 286° bildet.

0,2682 gr Subst. gaben 46,4 cm³ N₂ (14°, 738 mm)

C₁₄H₁₀O₂N₄ Ber. N 19,85 Gef. N 19,65%

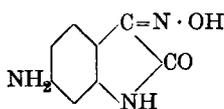
Das gleiche 4-Nitro-phenylhydrazon konnte auch aus dem 4-Nitro-isatin-phenylhydroxylamin erhalten werden¹⁾. Zu diesem Zwecke suspendiert man 10 gr des letzteren in 400 cm³ Alkohol und setzt der siedenden Lösung die berechnete Menge Phenylhydrazin zu. Unter Rückfluss wird so lange im Sieden erhalten, bis alles mit dunkelbrauner Farbe in Lösung gegangen ist. Der Alkohol wird sodann bis zur Bildung eines braunen Niederschlages abdestilliert. Man erhält dann einen Körper, der sich als durchaus identisch erweist mit dem 4-Nitro-isatin-phenylhydrazon. Es kann also mit Sicherheit angenommen werden, dass hier ein β -Derivat entstanden ist.



Reduktion von 4-Nitro-isatin- β -phenylhydrazon: Suspendiert man 10 gr des Phenylhydrazones in 400 cm³ Alkohol und 50 cm³

Wasser, setzt 20 gr Nickelkatalysator dazu und schüttelt mit Wasserstoff, so werden 90% von 3 Mol H₂ sehr langsam aufgenommen, wobei die gelbe Suspension des Nitrokörpers allmählich in Lösung geht. Die Flüssigkeit erscheint schliesslich dunkelrot gefärbt. Nun wird zum Sieden erhitzt, heiss filtriert und der Alkohol bis zur Ausscheidung von Krystallen abdestilliert. Beim Erkalten erhält man dieselben prachtvollen granatroten Nadeln des 4-Amino-isatin- β -phenylhydrazones (Übereinstimmung des Mischschmelzpunktes).

¹⁾ E. Stöcklin, Diss. Basel 1923, S. 53; Helv. 7, 566 (1924).

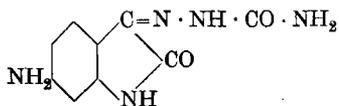


4-Amino-isatin-β-oxim: Versetzt man die frisch reduzierte Lösung des 4-Nitro-isatins mit einer wässrigen Lösung der berechneten Menge Hydroxylamin-chlorhydrat, welche mit Soda schwach

alkalisch gemacht worden war, kocht auf, lässt über Nacht stehen und verdunstet dann den Alkohol so weit, bis ein Niederschlag sich bildet, so erhält man einen goldsandartigen Niederschlag. Nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol grosse, purpurrot glänzende Prismen vom Smp. 258°.

0,9718 gr Subst. gaben 77,4 cm³ N₂ (16°, 742 mm)
C₈H₇O₂N₃ Ber. N 23,72 Gef. N 23,57%

Derselbe Körper konnte auch durch Einwirkung von Hydroxylamin auf 4-Amino-isatin-*α*-anil (siehe unten) erhalten werden. Es gelang dagegen nicht, diese Verbindung durch katalytische Reduktion von 4-Nitro-isatin-oxim darzustellen. Obgleich 80% von 3 Mol H₂ langsam aufgenommen wurden, scheint die Reaktion doch in anderer Richtung verlaufen zu sein, denn aus der dunkelroten Lösung erhält man bordeauxrote Produkte, die nicht mit dem Amino-oxim identisch sind. Sie sind nicht weiter untersucht worden.



Semicarbazon des 4-Amino-isatins:

Das Semicarbazon bildet sich schwieriger.

Man muss die Lösung des reduzierten 4-Amino-isatins tagelang mit der nötigen

Menge Semicarbazid-chlorhydrat und Kaliumacetat stehen lassen und erhält beim Konzentrieren der Lösung einen dunkelroten Körper. Er lässt sich aus sehr viel Alkohol umkrystallisieren; dunkelrotes Pulver, zersetzt sich über 300°.

0,3440 gr Subst. gaben 96,3 cm³ N₂ (16°, 742 mm)
C₉H₈O₂N₅ Ber. N 31,91 Gef. N 31,76%

Es gelang, denselben Körper aus 4-Amino-isatin-anil mit Semicarbazid-chlorhydrat zu erhalten.

Die Tatsache, dass bei der Einwirkung von Ketoreagentien auf das Hydrierungsprodukt des 4-Nitro-isatins *β*-Derivate des Isatins selbst entstehen, spricht durchaus nicht gegen die Auffassung, dass jener Körper ein Dihydro-, also ein Dioxindolderivat sei, denn wie die Versuche zeigen, verlaufen die Reaktionen sehr langsam oder bei höherer Temperatur, so dass das Hydrierungsprodukt sich vor der Kondensation leicht zu Amino-isatin oxydieren kann.

Reduktion des 4-Nitro-isatin-phenylhydroxylamins. 10 gr 4-Nitro-isatin-phenylhydroxylamin¹⁾ werden in 150 cm³ Alkohol und 25 cm³ Wasser suspendiert und nach Zugabe von 20 gr Nickelkatalysator hydriert. Schon nach 3 Stunden sind 3,4 l Wasserstoff aufgenommen, berechnet für 4 H₂: 3,4 l, also 100%. Nach beendigtem Schütteln ist die Flüssigkeit farblos. Am besten verfährt man jetzt so, dass man

¹⁾ Helv. 7, 557 (1924).

rasch Wasserdampf einleitet, um den grössten Teil des Alkohols abdestillieren. Der neue Körper fällt dann in Menge aus, ist aber bereits durch Oxydation hellbraun gefärbt. Ausbeute 5—6 gr.

Will man dagegen unter Verzicht auf bessere Ausbeute die neue Substanz reiner erhalten, dann wird im Kohlendioxydstrom vom Nickelkatalysator abgesogen und das Filtrat vorsichtig mit Wasser ausgefällt. Man erhält so einen rein weissen, amorphen, gut filtrierbaren Niederschlag. Ausbeute: 2—3 gr.

Aschebestimmung: 0,1540 gr Subst. gaben 0,0019 gr Asche, die in Berechnung gezogen wurden.

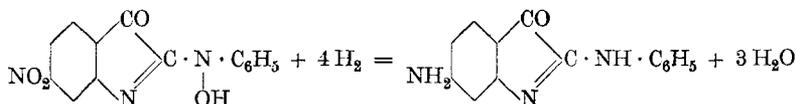
0,1271 gr Subst. gaben 0,3289 gr CO₂ und 0,0557 gr H₂O

0,2371 gr Subst. gaben 36,7 cm³ N₂ (15°, 739 mm)

C₁₄H₁₁ON₃ Ber. C 70,88 H 4,64 N 17,72%

Gef. „ 70,59 „ 4,91 „ 17,43%

4-Amino-isatin-anil ist ein in Alkohol, Äther, Pyridin und Aceton sehr leicht löslicher Körper vom Smp. 96°, schwer bis unlöslich in Benzol, Benzin, Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff, leicht löslich in Säuren, auch in organischen. Beim Erhitzen mit Natronlauge geht er mit dunkelroter Färbung in Lösung. Die Analysen stimmen gut auf ein einfaches Anil, ein Dihydroderivat scheint nicht vorzuliegen. Nach Analogie mit der Hydrierung des Isatin-phenylhydroxylamins selbst können wir wohl annehmen, dass der Indolring nicht hydriert worden ist.



Man kann sich aber fragen, weshalb bei der Hydrierung des 4-Nitro-isatins selbst ein Dioxindolderivat entstand, und hier nicht. Die Sache liegt wahrscheinlich so, dass zuerst die Nitrogruppe und die Hydroxylgruppe des Phenylhydroxylamins reduziert werden, dass dann aber die Nachbarschaft der NH-Gruppe die weitere Hydrierung der N=C-Doppelbindung verhindert.

Chlorhydrat: Man löst das Amin in warmer 10-proz. Salzsäure und lässt diese Lösung in einer flachen Schale im Vakuum eindunsten. Nach einigen Tagen beobachtet man am Boden der Schale grosse, schöne silberglänzende Nadeln. Das ausserordentlich hygroskopische und ziemlich oxydable Salz gab bei der Analyse Zahlen, die, wenn sie auch nicht genau stimmen, doch zeigen, dass ein Salz mit 2 Mol. HCl vorliegt.

0,1875 gr Subst. gaben 0,2074 gr AgCl

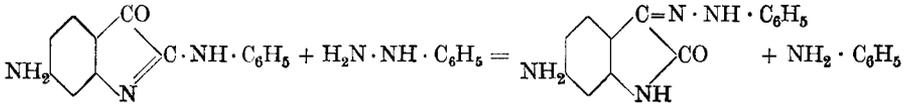
0,2642 gr Subst. gaben 29,9 cm³ N₂ (15°, 738 mm)

C₁₄H₁₃ON₃Cl₂ Ber. Cl 22,90 N 13,54%

Gef. „ 21,84 „ 12,74%

Kocht man das Anil mit Alkalilauge, so geht es mit dunkelroter Farbe in Lösung, aus welcher mit Wasserdampf Anilin übergetrieben werden kann. Versetzt man die frisch reduzierte Lösung des Aniles mit der entsprechenden Menge Phenylhydrazin und erwärmt am Rückflusskühler, so färbt sich die Lösung bald dunkelrot. Verdunstet man

dann einen Teil des Alkohols, so erhält man beim Abkühlen prachtvolle granatrote Nadeln, deren Schmelzpunkt, Mischschmelzpunkt und Analyse vollkommene Übereinstimmung zeigen mit 4-Amino-isatin-phenylhydrazon¹⁾.



Basel, Anstalt für Organische Chemie.

Über zwei neue Alkaloide aus der Yohimbérinde

von P. Karrer und Harry Salomon.

(29. X. 26.)

Aus Rückständen der Yohimbindarstellung, welche wir der *Chemischen Fabrik vorm. Sandoz* in Basel verdanken, gelang es uns, zwei neue, gut definierte und prachtvoll krystallisierende Alkaloide zu isolieren.

Das eine, in sehr geringer Menge vorhandene, ist mit Yohimbin isomer, wir nennen es Pseudo-Yohimbin. Seine Zusammensetzung ist $\text{C}_{21}\text{H}_{26}\text{O}_3\text{N}_2$. Vom Yohimbin unterscheidet es sich nicht nur durch die Ausbildung der Krystalle (es bildet glasholle, grosse rhombische Tafeln), durch den Schmelzpunkt (Pseudo-Yohimbin Smp. 264—265°, Yohimbin 234°; Pseudo-Yohimbin-chlorhydrat Smp. 258°, Yohimbin-chlorhydrat 295—300°), sondern besonders auch durch die Löslichkeitsverhältnisse. Pseudo-Yohimbin ist selbst in siedendem absoluten Alkohol sehr schwer in Lösung zu bringen, während sich Yohimbin leicht darin auflöst. Andererseits wird Pseudo-Yohimbin-hydrochlorid von Alkohol leicht aufgenommen, während Yohimbin-hydrochlorid darin schwer löslich ist.

Dem zweiten der beiden neuen Yohimbé-Alkaloide geben wir den Namen Corynanthein (nach Corynanthe Yohimbé). Es enthält eine Methoxylgruppe mehr als Yohimbin, also zwei²⁾, und entspricht somit der Formel $\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{O}_2\text{N}_2(\text{OCH}_3)_2$. Bei der Isolierung des Corynantheins machen wir von der Eigenschaft seines Chlorids, in Chloroform löslich zu sein, und sich aus Wasser durch Chloroform ausschütteln zu lassen, Gebrauch; aus diesem Lösungsmittel wird Corynanthein auch am besten umkrystallisiert. Die Hydrochloride des Yohimbins und

¹⁾ Die Reduktion des 5-Nitro-isatins und seines Phenylhydroxylaminderivates machte viel mehr Schwierigkeiten als die des 4-Nitro-isatins und lieferte kompliziertere Resultate. Mitteilung darüber wird später erfolgen.

²⁾ Von diesen tritt die eine im Yohimbin bekanntlich als Methyl estergruppe auf.

Pseudo-Yohimbins sind dagegen in Chloroform unlöslich. Smp. des Corynanthein-hydrochlorids 205°. Die Corynanthein-base lässt sich aus dem reinen Hydrochlorid in weissen Flocken fällen; sie ist sehr veränderlich und konnte bisher nicht in krystallisierte Form gebracht werden¹⁾. Die Untersuchung wird fortgesetzt.

Experimenteller Teil.

Corynanthein.

400 gr trockene Yohimbé-Rinden-Rückstände aus der Yohimbinfabrikation werden in einem *Soxhlet*-Apparat 8 Stunden mit ca. 1 l trockenem Äther extrahiert. Hierauf lässt man die Ätherlösung 2 Tage ruhig stehen und giesst sie dann in einen Scheidetrichter. Die Wandungen des Gefässes, in dem der Ätherextrakt gestanden hatte, sind mit einer braunen Kruste überzogen, die manchmal mit geringen Mengen einer krystallisierten Substanz durchsetzt ist. Man spült dieses Gefäss einmal mit Äther, hierauf mit wenig Alkohol aus. Hierbei löst sich die braune Masse schnell auf, während eventuell vorhandene Krystalle nicht in Lösung gehen und nach wiederholtem Waschen mit wenig kaltem Alkohol als gelbliches Krystallpulver zurückbleiben. Sie sind rohes Pseudo-Yohimbine (vergl. dieses).

Die Ätherlösung wird im Scheidetrichter mit 800 bis 1000 cm³ wässriger Salzsäure ausgeschüttelt; letztere ist so zu bemessen, dass die wässrige Schicht nach dem Durchschütteln noch sauer reagiert; ein geringer Überschuss an Salzsäure schadet nicht. Der Äther wird fast farblos, die salzsaure Flüssigkeit hat braune Farbe angenommen, soll aber klar sein. Scheiden sich Schmierer ab, so ist mehr Wasser hinzuzufügen.

Nun erwärmen wir die salzsaure Flüssigkeit zur Vertreibung des Äthers gelinde auf dem Wasserbad und ziehen sie nachher mit Chloroform aus. Beim Chloroformzusatz fallen häufig erst harzige Niederschläge aus, die sich aber nach Zusatz von mehr Chloroform wieder grösstenteils lösen. Der erste und der zweite Chloroformauszug sind tief braun; man schüttelt so oft aus, bis die Chloroformlösungen heller aussehen wie die überstehende wässrige Schicht.

Die vereinigten Chloroformauszüge werden jetzt filtriert, mit Calciumchlorid getrocknet und nachher stark, auf ca. 100 cm³ konzentriert. Nach dem Abkühlen beginnt bald Krystallisation, die schnell fortschreitet, bis die ganze Chloroformlösung zu einem Krystallbrei erstarrt ist. Dieser wird abgenutzt, mit wenig eiskaltem Chloroform, dann mit einer Mischung von Chloroform und Äther gewaschen.

¹⁾ Nach Niederschrift dieser Arbeit erschienen die Abhandlungen von *Georg Hahn* und *Walter Brandenburg*, B. 59, 2189 (1926), sowie die von *Kurt Warnat*, B. 59, 2388 (1926), in welchen drei neue Alkaloide aus Yohimbé-Rinde beschrieben werden. Nach der Beschreibung, welche die genannten Forscher ihren Basen geben, scheint keines jener Alkaloide mit unserem Pseudo-Yohimbine und Corynanthein identisch zu sein.

Hierauf krystallisieren wir die Verbindung, Corynanthein-hydrochlorid, wiederholt aus siedendem Chloroform um. Ausbeute bis 8 gr.

Das Hydrochlorid des Corynantheins sieht rein weiss aus. Smp. 205° (unkorr.). In kaltem Wasser ist es schwer, in heissem, dem eine Spur Salzsäure zugesetzt ist, leichter löslich und krystallisiert daraus beim Erkalten in Blättchen. Von Alkohol wird es, auch in der Kälte, leicht gelöst und scheidet sich daraus nach Ätherzusatz in Nadeln ab.

0,01019 gr Subst.	gaben 0,02346 gr CO ₂	und 0,006565 gr H ₂ O				
0,00888 gr Subst.	gaben 0,02046 gr CO ₂	und 0,00580 gr H ₂ O				
0,00972 gr Subst.	gaben 0,563 cm ³ N ₂	(23°, 726 mm)				
0,0507 gr Subst.	gaben 0,01733 gr AgCl					
0,04533 gr Subst.	gaben 0,01580 gr AgCl					
0,01100 gr Subst.	gaben 0,01222 gr AgJ	(Methoxylbestimmung)				
$C_{20}H_{22}O_2N_2(OCH_3)_2 \cdot HCl$	Ber. C	62,75	H	6,95	N	6,66%
	Gef. „	62,79; 62,84	„	7,15; 7,25	„	6,46%
	Ber. Cl	8,43	OCH ₃	14,74%		
	Gef. „	8,46; 8,62	„	14,68%		

Polarisation in Wasser:

$$[\alpha]_D^{22} = \frac{+ 0,128 \times 12,163}{1 \times 1 \times 0,1282} = + 12,15^\circ$$

Für die Analyse sind die Substanzen bei 100° im Vakuum getrocknet worden.

Pseudo-Yohimbin.

Bei der Extraktion der Yohimbé-Rinden-Rückstände mit Äther scheiden sich, wie oben beschrieben, neben amorphen, braunen, an den Wandungen haftenden Substanzen manchmal sehr geringe Mengen Krystalle ab. Am besten ist die Ausbeute anscheinend, wenn ca. 400 gr Rückstände mit einem Liter Äther 2 bis 3 Stunden extrahiert werden, und die Ätherlösung dann ca. 48 Stunden stehen bleibt. — Die ätherische Flüssigkeit wird dann abgesogen, die ausgeschiedene Masse erst mit etwas Äther gewaschen und dann wiederholt mit wenig Alkohol digeriert, wobei sich die amorphen Anteile lösen, die Krystalle jedoch, das Pseudo-Yohimbin, ungelöst bleiben.

Bei verschiedenen Versuchen, Pseudo-Yohimbin nach dieser Methode zu isolieren, zeigte es sich, dass auch bei scheinbar ganz analoger Arbeitsweise häufig keine Pseudo-Yohimbinkrystalle entstanden waren. Das Auskrystallisieren der Verbindung aus der Ätherlösung wird offenbar durch Begleitstoffe häufig ganz verhindert, obwohl Pseudo-Yohimbin in reinem Zustand in Äther so gut wie unlöslich ist. In diesem Fall verarbeitet man die Ätherextrakte, wie bei Corynanthein angegeben. Man bringt die Gesamtmenge der extrahierten Basen in salzsaure Lösung, zieht aus dieser Corynanthein-hydrochlorid mit Chloroform aus und stellt aus den nicht in das Chloroform gegangenen, noch in der wässrigen Säure gelösten Substanzen¹⁾, durch Alkalisieren der Flüssigkeit mit Natronlauge wieder die Basen her. Diese werden jetzt erneut

¹⁾ Mit deren Untersuchung sind wir noch beschäftigt.

mit Äther aufgenommen. Aus diesem Ätherextrakt, der bereits von Corynanthein befreit ist, scheidet sich nun bei längerem Stehen Pseudo-Yohimbin krystallisiert aus; es wird durch Waschen mit kaltem Alkohol von amorphen Begleitstoffen befreit. Die Ausbeuten sind wechselnd, aber immer sehr gering. Einmal wurden aus 100 gr Yohimbé-Rinden-Rückständen 0,03 gr Pseudo-Yohimbin erhalten, aber gewöhnlich übersteigt die Ausbeute 0,01—0,015%, auf Yohimbé-Rinden-Rückstände berechnet, nicht.

Zur Reinigung wird das rohe Pseudo-Yohimbin in siedendem, absolutem Alkohol gelöst und die filtrierte Lösung eingeengt. Bei längerem Stehen krystallisiert die Verbindung in grossen, klaren, rhombischen Tafeln aus. Das Umkrystallisieren haben wir mehrfach wiederholt.

Pseudo-Yohimbin ist selbst in siedendem Alkohol sehr schwer, in kaltem fast gar nicht löslich; auch von 50-proz. siedenden Alkohol wird es wenig aufgenommen, und krystallisiert daraus gleichfalls in klaren, derben Krystallen. Es bräunt sich bei 250° und schmilzt bei 264—265°.

0,00900 gr Subst. gaben 0,02358 gr CO₂ und 0,00584 gr H₂O.

0,01022 gr Subst. gaben 0,02667 gr CO₂ und 0,00641 gr H₂O

0,00798 gr Subst. gaben 0,55 cm³ N₂ (18°, 741 mm)

C₂₁H₂₆O₃N₂ Ber. C 71,15 H 7,40 N 7,91%

Gef. „ 71,45; 71,17 „ 7,21; 6,97 „ 7,88%

Polarisation in Pyridin:

$$[\alpha]_{\text{D}}^{17} = \frac{+ 0,125 \times 6,094}{0,5 \times 0,986 \times 0,058} = + 26,6^{\circ}$$

Pseudo-Yohimbin bildet ein schön krystallisierendes Hydrochlorid. Wird in die alkoholische Lösung der Base Chlorwasserstoffgas bis zur deutlich kongosauren Reaktion eingeleitet, so fällt nichts aus, während unter denselben Umständen reines Yohimbin sofort als Hydrochlorid auskrystallisiert. Pseudo-Yohimbin-hydrochlorid ist selbst in absolutem Alkohol in der Kälte leicht löslich und krystallisiert daraus erst beim Verdunsten des Lösungsmittels oder besser nach Zusatz von Äther. Beim ruhigen Stehen der mit Äther versetzten alkoholischen Lösung scheidet es sich in derben Nadeln ab, die sich in Wasser sehr leicht lösen.

Nach dem Trocknen bei 100° im Vakuum beginnt Pseudo-Yohimbin-hydrochlorid bei 210° braun zu werden und ist bei 258° geschmolzen.

0,008905 gr Subst. gaben 0,02108 gr CO₂ und 0,00578 gr H₂O

0,00817 gr Subst. gaben 0,510 cm³ N₂ (19,5°, 733 mm)

0,04805 gr Subst. gaben 0,01790 gr AgCl

C₂₁H₂₆O₃N₂ · HCl Ber. C 64,50 H 6,96 N 7,16 Cl 9,07%

Gef. „ 64,56 „ 7,21 „ 7,03 „ 9,22%

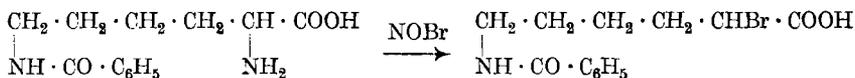
Zürich, Chemisches Laboratorium der Universität.

Notiz über die alkalische Verseifung der *d*-Lysursäure

von P. Karrer und Maximilian Ehrenstein.

(29. X. 26.)

In einer kürzlich veröffentlichten Abhandlung¹⁾ haben wir mitgeteilt, dass bei der Verseifung der *d*-Lysursäure mit Barytwasser sich dasselbe ε -Monobenzoyl-lysin bildet, wie wenn die Spaltung der Lysursäure mit Salzsäure ausgeführt wird. Im Gegensatz hierzu fand *K. Passoth*²⁾, dass die alkalische Verseifung der Lysursäure α -Monobenzoyl-lysin ergibt. Da die Beschreibung unserer früheren Versuche sehr kurz war, möchten wir im folgenden über unsere Arbeitsweise ausführlicher referieren. Eine erneute Prüfung des Verseifungsvorganges ergab in Übereinstimmung mit unserem früheren Befund, als Hauptprodukt der Verseifung ε -Monobenzoyl-lysin; daneben entsteht, — bei unserer Versuchsanordnung in sehr geringer Menge — ein zweiter Stoff, der möglicherweise das isomere α -Monobenzoyl-lysin darstellt, wegen der kleinen, uns zur Verfügung stehenden Quantität aber nicht näher untersucht werden konnte. Eine vollständige Trennung des ε -Benzoylderivates von dem vermutlichen α -Benzoyl-lysin liess sich durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus Wasser noch nicht erreichen, dagegen führte folgende Methode zum Ziel: ε -Monobenzoyl-lysin wird durch Nitrosylbromid sehr leicht in die charakteristische, gut krystallisierende α -Brom- ε -benzoyl-aminocaprinsäure, deren Konstitution durch Synthese bewiesen ist, verwandelt:



das isomere α -Benzoyl-lysin scheint unter denselben Bedingungen — zum mindesten in der Hauptsache — unangegriffen zu bleiben.

Auch in der Ornithinreihe haben wir früher schon beobachtet, dass nur das δ -Benzoylderivat bei kurzer Einwirkung von Brom und Stickoxyd seine α -ständige Aminogruppe gegen Brom austauscht, während α -Benzoyl-ornithin nach derselben Behandlungsweise unverändert zurückerhalten wird.

Selbstverständlich halten wir es für sehr gut möglich, dass unter anderen Verseifungsbedingungen das von *K. Passoth* beobachtete α -Monobenzoyl-lysin aus Lysursäure hervorgeht.

¹⁾ Helv. **9**, 323 (1926).

²⁾ Z. physiol. Ch. **155**, 294 (1926), sowie freundl. Privatmitteilung Hrn. *Passoth*'s.

Experimenteller Teil.

Verseifung der Lysursäure mit Barytwasser.

11,9 gr *d*-Lysursäure werden in 372 cm³ 0,4-n. Barythydratlösung aufgenommen, hierauf noch 204 cm³ Wasser zugegeben. Diese Flüssigkeit erhitzen wir zunächst 10 Stunden lang unter Rückflusskühlung auf dem Wasserbad, machten sie dann unter Eiskühlung mit 37,4 cm³ 5-n. Salzsäure sauer, nutschten die nicht in Reaktion getretene und beim Ansäuern ausgefallene Lysursäure ab und setzten sie mit 187,0 cm³ 0,4-n. Barytlösung und 102 cm³ Wasser zu einer zweiten 10-stündigen Verseifung auf dem kochenden Wasserbad an. Hierauf stellte man die gekühlte Lösung mit 18,8 cm³ 5-n. Salzsäure erneut sauer, wobei sich wieder ein Teil unverseifter Lysursäure ausschied; letztere wurde ein drittes Mal mit 187,0 cm³ 0,4-n. Barytlösung und 102 cm³ Wasser 8½ Stunden erhitzt und schliesslich wieder mit 18,8 cm³ 5-n. Salzsäure versetzt. Die jetzt noch eintretende Fällung wog nach dem Trocknen und Waschen mit Äther (das zur Entfernung von Benzoesäure dient) 2,0 gr.

Die vereinigten sauren Filtrate ätherten wir zur Entfernung der Benzoesäure aus und stellten sie hierauf mit Baryt genau neutral (Phenolphthalein). Dann wurden sie wieder mit 37 cm³ 2-n. Salzsäure angesäuert und im Vakuum bis zur breiig-syrupösen Konsistenz eingedampft. Diesen Rückstand zog man zur Extraktion des salzsauren Monobenzoyl-lysins mehrmals mit absolutem Alkohol aus, nutschte von Ungelöstem ab und verdunstete das alkoholische Filtrat im Vakuum bei 45°. Es hinterblieb ein von wenigen Krystallen (BaCl₂?) durchsetztes Öl. Wir haben es in 70 cm³ Wasser aufgenommen und durch vorsichtigen Zusatz von konzentrierter Ammoniakflüssigkeit genau neutralisiert. Dabei bildete sich zunächst eine sehr geringe, gallertige Ausscheidung (vielleicht aus den Glasgefässen stammendes Al(OH)₃), hierauf trat schnell Krystallisation ein. Diese wurde nach etwa 2 Stunden abgenutscht, mit etwas Wasser gewaschen und getrocknet; ihre Menge betrug 0,5 gr. Wir bezeichnen diese Fraktion mit a).

Die von a) getrennte Mutterlauge gab nach starkem Einengen auf dem Wasserbad eine zweite Krystallisation b), deren Menge fast gleich gross (0,51 gr) war. Die Restlaugen enthalten viel Lysin, das sich als Lysinsäure wieder zurückgewinnen lässt.

Sowohl Krystallfraktion a) wie b) krystallisierten wir aus möglichst wenig kochendem Wasser um. Dabei erschien b) in glänzenden Blättchen, die nach dem Trocknen um 248° zu sintern begannen, um bei ca. 253° zu schmelzen; dieser Schmelzpunkt veränderte sich nach einer weiteren Krystallisation aus Wasser nicht. Die Verbindung gab mit dem durch saure Verseifung der Lysursäure gewonnenen *d*-ε-Benzoyl-lysin, welches dasselbe Aussehen und denselben Schmelzpunkt

besitzt¹⁾, keine Schmelzpunktsdepression. Dadurch, sowie durch das Verhalten gegen Nitrosylbromid (vergl. unten) gibt sich Fraktion b) als *d*- ϵ -Benzoyl-lysin zu erkennen.

Die bei der alkalischen Verseifung der *d*-Lysursäure erhaltene Fraktion a) schmolz bei 227—228°; nach erneutem Umkrystallisieren aus Wasser war der Schmelzpunkt unverändert. Trotzdem ist sie, wie die Einwirkung von Nitrosylbromid auf sie zeigt (vergl. unten) nicht einheitlich, sondern besteht aus einer Mischung von ϵ -Benzoyl-lysin und einer zweiten Substanz, wahrscheinlich α -Benzoyl-lysin. Ihre Krystalle haben ein von den glänzenden Blättchen des ϵ -Benzoyl-lysin deutlich verschiedenes Aussehen; sie bestehen hauptsächlich aus breiten, derben Prismen und Nadeln.

Behandlung der Benzoyl-lysin-fraktionen a) und b) mit Nitrosylbromid.

0,25 gr durch Barytverseifung aus *d*-Lysursäure erhaltenes *d*- ϵ -Benzoyl-lysin (Fraktion b) sowie die gleiche Gewichtsmenge der Fraktion a) wurden in je 5 cm³ 20-proz. Bromwasserstoffsäure gelöst und dann mit 0,25 gr Brom versetzt. Dann haben wir durch nebeneinander geschaltete Kölbchen gleichzeitig unter Eiskühlung einen kräftigen Stickoxydstrom geleitet; nachdem das Gas 1¼ Stunden durchgeströmt war, wurden beiden Versuchen 3 Tropfen Brom zugesetzt und das Durchleiten von Stickoxyd noch eine kurze Weile fortgesetzt.

In dem Versuch mit Fraktion b) war die Flüssigkeit jetzt reichlich mit Krystallen durchsetzt (trocken gewogen 0,18 gr), während die Fraktion a) enthaltende Lösung noch klar schien. Während des Aufbewahrens über Nacht im Eisschrank trat indessen auch in ihr Krystallisation ein, die aber bedeutend geringer als in Versuch b) war. Beide Krystallausscheidungen wurden durch kurzes Durchleiten von Schwefeldioxyd durch die Lösung entfärbt, hierauf abgenutscht und aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Durch Schmelzpunkt (129°) und Mischschmelzpunkt mit opt. aktiver α -Brom- ϵ -benzoyl-aminocaprinsäure (129°) erwiesen sie sich mit dem letztgenannten Körper identisch.

Dieser Versuch beweist, dass sowohl Fraktion a) wie b) ϵ -Benzoyl-lysin enthalten.

Die Filtrate, aus denen die α -Brom- ϵ -benzoyl-aminocaprinsäure abgetrennt war, haben wir durch kurzes Erwärmen auf dem Wasserbad von schwefliger Säure befreit und dann mit Ammoniak genau neutralisiert (Phenolphthalein). Aus dem Filtrat von Versuch a) krystallisierte nach dem Anreiben mit dem Glasstab bald eine weisse Substanz aus, deren Menge nur 0,06 gr betrug. Sie schmolz nach dem Umkrystallisieren aus Wasser bei 227—228° und ist vielleicht α -Monobenzoyl-lysin, konnte aber nicht näher untersucht werden.

Im Filtrat des Versuchs b) erfolgte auch nach dem Impfen mit dem vermutlichen α -Benzoyl-lysin keine Krystallisation.

¹⁾ In unserer ersten Mitteilung, Helv. 9, 327 (1926), war dieser infolge eines Druckfehlers mit 235° angegeben; richtig ist 253°, einmal beobachteten wir sogar 255°.

Das Ergebnis dieser Untersuchung können wir demnach in folgenden Worten zusammenfassen:

Die Verseifung der *d*-Lysursäure mit Barytwasser führt unter den angegebenen Bedingungen zu einer Mischung von ϵ -Benzoyl-lysin mit einer zweiten Substanz (α -Benzoyl-lysin?), von denen letztere in Wasser etwas schwerer löslich ist und (zusammen mit ϵ -Benzoyl-Verbindung) zuerst auskrystallisiert. Ihre Menge ist sehr klein. Der Nachweis des ϵ -Benzoyl-lysin ist durch Nitrosylbromid möglich, mit welchem es leicht unter Bildung von α -Brom- ϵ -benzoyl-aminocapronsäure in Umsatz tritt.

d- ϵ -Benzoyl-lysin schmilzt bei ca. 253°.

Versuch des Umsatzes von α -Benzoyl-ornithin mit Brom und Stickoxyd.

0,5 gr α -Monobenzoyl-ornithin wurden in 10 cm³ 20-proz. Bromwasserstoffsäure gelöst und dazu 0,5 gr Brom gegeben. Unter Eiskühlung haben wir durch diese Flüssigkeit 1 ¼ Stunden lang Stickoxyd geleitet; irgendwelche Trübung oder Ausscheidung war dabei nicht wahrzunehmen. Hierauf wurden noch 0,5 gr Brom nachgegossen, und als nach einer weiteren, 50 Minuten währenden, Stickoxydbehandlung keine Veränderung der Reaktionsflüssigkeit eintrat, entfärbten wir diese durch Einleiten von Schwefeldioxyd und ätherten sie aus. Der Äther hinterliess nach dem Verdunsten nur einen Hauch eines Öles. Die wässrige Lösung wurde bei 40° im Vakuum eingedunstet, der Rückstand in wenig Wasser aufgenommen; beim Neutralisieren mit Ammoniak entstand eine Ausscheidung, die aus heissem Wasser in Blättchen krystallisierte, getrocknet bei 224° schmolz, und mit α -Monobenzoyl-ornithin (Smp. 225—226°) gemischt, ebenfalls den Smp. von 225° aufwies. Es lag somit unverändertes Ausgangsmaterial vor.

Zürich, Chemisches Laboratorium der Universität.

Notiz über 5-Oxymethyl-furfurol

von Tadeus Reichstein.

(29. X. 26.)

Das von Düll¹⁾ entdeckte und von Kiermeyer²⁾ genauer untersuchte Oxymethyl-furfurol (Formel I), dessen wahre Struktur von *v. Ekenstein* und *Blanksma*³⁾ erkannt wurde, ist schon auf den verschiedensten Wegen aus Kohlehydraten erhalten und der reichlichen Literatur entsprechend⁴⁾ ziemlich häufig bearbeitet worden.

¹⁾ Ch. Z. **19**, 216 (1895).

²⁾ Ch. Z. **19**, 1003 (1895).

³⁾ C. **1910**, I. 539; B. **43**, 2355 (1910); vergl. auch *Fenton* und *Robinson*, Soc. **95**, 1338 (1909).

⁴⁾ z. B. *Erdmann*, B. **43**, 2391 (1910); *Fenton*, B. **43**, 2795 (1910).

Es musste daher überraschen, dass die Eigenschaften des reinen Körpers doch nicht unbedeutend von den verschiedenen Angaben abweichen. — Als Zusammenfassung findet man im *Meyer-Jacobson*¹⁾: „Oxymethyl-furfurol ist ein farbloses, in Wasser ziemlich schwer lösliches Öl, das in flüssiger Luft krystallinisch erstarrt, und siedet unter 0,002 mm Druck bei 72°; etc.“

Demgegenüber wurde gefunden, dass der reine Körper bei gew. Temperatur farblose Krystalle bildet, die bei ca. 35° schmelzen und in Wasser spielend löslich sind. Er ist stark hygroskopisch und zerfließt beim Liegen an der Luft. (Schon sehr geringe Mengen Wasser drücken den Smp. erheblich herab, so dass dieser möglicherweise noch etwas höher als oben angegeben liegen kann.) Unter 0,5 mm Druck siedet der Aldehyd völlig unzersetzt und konstant, je nach der Geschwindigkeit zwischen 115–120°. Er ist geruchlos, die verdünnte wässrige Lösung schmeckt bitter.

Wohl wegen der grossen Hygroskopizität wurden die C-Werte bei der Analyse um fast 1% zu niedrig gefunden. Da jedoch die Derivate (Phenylhydrazon, β -Naphthylamid und Semicarbazon) sofort rein ausfallen und die Oxydation sofort reine Oxymethyl-brenzschleimsäure (Formel II) vom Smp. 166° in einer Ausbeute von über 80% ergibt, kann an der Einheitlichkeit wohl kaum gezweifelt werden.



Experimenteller Teil.

Das nach *Kiermeyer* (loc. cit.) erhaltene Produkt wird bei 0,5 mm Druck destilliert. Nach einem minimalen Vorlauf siedet die Hauptmenge bei 115–125° als gelbliches Öl. (Ausbeute 16 gr aus 200 gr Rohrzucker.) Man impft oder kühlt einige Sekunden unter Feuchtigkeitsausschluss auf –80° ab, worauf die Krystallisation spontan einsetzt. Nach längerem Stehen schleudert man den geringen, gelblichen, ölig gebliebenen Teil möglichst ab, wäscht mit wenig gekühltem abs. Äther und krystallisiert ev. noch aus demselben Lösungsmittel um, wobei man impft und langsam abkühlt, damit sich keine ölige Schicht abscheidet. Durch Absaugen oder Dekantieren erhält man farblose Nadeln, die mit etwas Äther nachgewaschen und sofort im Vakuum über Calciumchlorid getrocknet werden. — Eingeschmolzen oder gut verschlossen ist der Körper jahrelang haltbar, färbt sich höchstens etwas bräunlich dabei. Der Smp. wurde in der Schmelze zu 35–35,5° gefunden, nach der Analyse war das Präparat aber noch nicht absolut trocken.

5,882 mgr Subst. gaben 12,140 mgr CO₂ und 2,614 mgr H₂O

4,403 mgr Subst. gaben 9,096 mgr CO₂ und 1,993 mgr H₂O

C₆H₆O₃ Ber. C 57,12 H 4,80%
 Gef. „ 56,28; 56,34 „ 4,97; 5,02%

¹⁾ Bd. II, 3, S. 63.

Als Derivate wurden hergestellt:

Phenylhydrazon; krystallisiert aus Toluol	Smp. 140–141°
Nach <i>Ekenstein</i> und <i>Blanksma</i>	140–141°
<i>α</i> -Naphthylamid; In Alkohol bereitet, aus Toluol plus Benzin umkrystallisiert	Smp. 135–135,5°
Nach <i>Cooper</i> und <i>Nuttall</i> ¹⁾	131–132°
Semicarbazon; nicht umkrystallisiert	194–195° (Zers.)
Nach <i>Ekenstein</i> und <i>Blanksma</i>	192° (Zers.)

*Oxymethyl-brenzschleimsäure*²⁾.

Die Säure entsteht in sehr guter Ausbeute durch Oxydation des Aldehyds mit Silberoxyd. Zusatz von Ammoniak verschlechtert die Ausbeute und liefert unreines Produkt, hingegen bringt verdünnte Natronlauge die Reaktion schon in der Kälte rasch und quantitativ zu Ende, so dass man den Aldehyd bei Gegenwart von überschüssigem Silberoxyd direkt mit Lauge titrieren kann.

17,5 gr krystallisierter Aldehyd wurden in wenig Wasser gelöst und mit der Aufschwemmung von gut ausgewaschenem Silberoxyd aus 60 gr Silbernitrat (theoretisch 48,6 gr) vermischt. Unter Kühlung wurde wenig mehr als die berechnete Menge verdünnter Natronlauge zufließen gelassen. Nach gutem Durchschütteln wurde filtriert, mit wenig Wasser nachgewaschen und die klare farblose Lösung mit konz. Salzsäure bis zur Kongo-sauren Reaktion versetzt. — Nach längerem Stehen in Kältemischung hatte sich die Hauptmenge der Säure in weissen Nadelchen abgeschieden. Sie wurden abgesaugt, mit Eiswasser gewaschen und im Exsikkator getrocknet.

Ausbeute 16,5 gr = 84% der Theorie; Smp. 166° (Zers.); nach Lit.³⁾ ebenso.

Aus den Mutterlaugen konnte durch vollständiges Eindampfen im Vakuum, Aufnehmen in Essigester und Umkrystallisieren aus Aceton plus Benzol noch 1,6 gr unreines Produkt gewonnen werden.

Zürich, Chem. Institut der Eidg. Techn. Hochschule.
28. Oktober 1926.

¹⁾ Soc. **101**, 1080 (1912).

²⁾ *Hill, Jennings*, Am **15**, 181 (1893).

³⁾ *E. Fischer*, B. **36**, 2591 (1903).

Beitrag zur Elektrolyse des Glases I

von Hans Hurter.

(3. XI. 26).

Dass Glas bei höhern Temperaturen den Strom leitet, haben zum erstenmal wohl *Cavendish*¹⁾ und später *Faraday*²⁾ beobachtet. Die grundlegende Arbeit darüber stammt von *Warburg*³⁾ aus dem Jahre 1884. *Warburg* setzte bei seinen Versuchen ein zum Teil mit Quecksilber gefülltes Reagensglas in ein weiteres, auch zum Teil mit Quecksilber gefülltes, unten zugeschmolzenes Glasrohr. Das äussere und das innere Quecksilber bildete die Elektroden des Glases. Um hinreichende Leitfähigkeit zu erhalten, erhitzte er diese Gefässe auf etwa 300° und schloss an die Elektroden eine Batterie von 30 *Bunsenelementen* an. Beim Einschalten betrug die durchgehende Stromstärke ungefähr 24 Milliampère, um im Verlaufe einer Stunde auf etwa $\frac{1}{1000}$ des ursprünglichen Wertes zu sinken. Wurde als Anode Natriumamalgam verwendet, so sank der Strom nicht. Die Versuche ergaben folgende Resultate:

1. Die Gläser zeigten nach der Elektrolyse keine Gewichtsänderung; sie blieben vollkommen klar und liessen an der Oberfläche keine Spur von Korrosion erkennen.

2. Das Quecksilber auf der Kathodenseite zeigte nach dem Versuch starken Natriumgehalt. Diese Natriummenge war in Übereinstimmung mit dem *Faraday*'schen Gesetz chemisch äquivalent der Silbermenge, die in einem gleichzeitig eingeschalteten Silbercoulombmeter ausgeschieden wurde.

3. Der die Leitung bedingende Elektrolyt ist im wesentlichen Natriumsilicat. Denken wir uns, dass sich dieser Elektrolyt ähnlich verhält wie ein Salz in seinem Lösungsmittel, so ist die Elektrolyse des Glases ganz analog der einer wässrigen Lösung von z. B. Silbernitrat; auch hier wird aus der Anode soviel Silber vom Elektrolyten herangezogen, als sich an der Kathode niederschlägt; auch hier bleibt das Gewicht des Elektrolyten ungeändert. Jedoch wandert bei der Glaselektrolyse nur das Kation. Die Beweglichkeit der SiO_3 -Ionen ist praktisch null, weshalb auch bei Anwendung einer reinen Quecksilber-Anode an der Anodenseite eine Schicht von äusserst geringer Leitfähigkeit entsteht.

¹⁾ Vergl. *R. Lorenz*, Die Elektrolyse geschmolzener Salze, Bd. 2.

²⁾ Vergl. *M. Faraday*, Leitvermögen, Ostwalds Klassiker Nr. 86.

³⁾ *E. Warburg*, Über die Elektrolyse des festen Glases, Ann. Physik **21**, 622 (1884).

Die Bildung dieser schlechtleitenden Schicht und die Frage, welche Kationen sich elektrolytisch in Glas einführen lassen, veranlasste seither eine Reihe von Forschern¹⁾ zu ausgedehnten, meistens jedoch nur qualitativen Untersuchungen.

In neuester Zeit hat nun ein amerikanischer Physiker, *R. C. Burt*²⁾, die Elektrolyse des Glases zur Herstellung von lichtelektrischen Alkali-zellen benützt. Es gelang ihm, grössere Mengen Natrium durch die Glaswand in hochevakuierte Glühlampen hinein zu elektrolysieren³⁾. Er teilt mit, dass das *Faraday'sche* Gesetz gilt, ohne jedoch quantitative Bestimmungen anzugeben.

Diese Methode der Elektrolyse des Glases schien mir besonders geeignet zur Nachprüfung der widersprechenden Angaben früherer Autoren über die elektrolytische Einführung von Metallen in Glas. In der vorliegenden Veröffentlichung beschränke ich mich auf die Metalle Natrium und Kalium. Die Versuchsanordnung geht aus Figur 1 hervor:

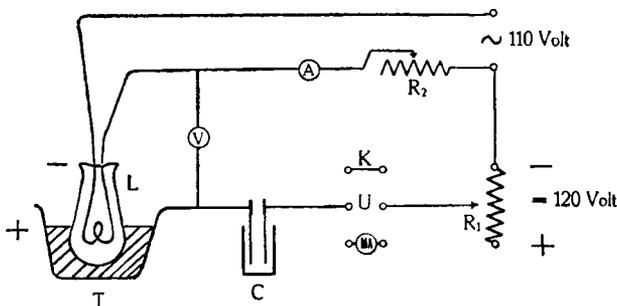


Fig. 1.

¹⁾ *E. Warburg* und *F. Tegetmeier*, Über die elektrolytische Leitung des Bergkrystalls, *Ann. Physik* **35**, 455 (1888); *F. Tegetmeier*, Über die elektrolytische Leitung des Glases und des Bergkrystalls, *Ann. Physik* **41**, 18 (1890); *W. C. Roberts Austin* und *H. Stansfield*, *Nature* **50**, 410 (1894); *A. Heydweiller* und *F. Kopfermann*, Zur Kenntnis der Glaselektrolyse, *Ann. Physik* [4] **32**, 739 (1910); *M. Le Blanc* und *F. Kerschbaum*, Elektrizitätsleitung durch Glas, *Z. physikal. Ch.* **72**, 468 (1910); *A. Güntherschulze*, Die Bildung schlechtleitender Schichten bei der Elektrolyse des Glases, *Ann. Physik* [4] **37**, 435 (1912); *H. H. Poole*, The Nature of the Electrical Conductivity of Glass, *Nature* **107**, 504 (1921); *Ref. Physik. Ber.* **2**, 1093 (1921). — Ein vollständigeres Literaturverzeichnis findet sich bei *F. Eckert*, Über die phys. Eigenschaften der Gläser, *Jahrb. Radioakt. Elektronik* **20**, 100 (1923) und bei *W. J. Sutton* and *A. Silverman*, The Electrical Conductivity of Sodium Chloride in Molten Glass, *J. Am. Ceram. Soc.* **7**, 102 (1924).

²⁾ *R. C. Burt*, Sodium by Electrolysis through Glass, *J. Optical Soc. Am.* **11**, 87 (1925); *Ref. Physik. Ber.* **7**, 169 (1926); *R. C. Burt*, Constancy of Total Photo-Current from Sodium with Temperature Change 20° to -190°, *Phil. Mag.* **49**, 1168 (1925). *Ref. Physik. Ber.* **7**, 494 (1926). — Ich wurde von meinem Freunde, Dr. *M. Wehrli*, auf diese Arbeit aufmerksam gemacht und verdanke auch ihm die Anregung zur vorliegenden Untersuchung.

³⁾ Schon *Warburg* hat prinzipiell das gleiche Verfahren zur Befreiung der *Geissler-Röhren* von letzten Resten von Sauerstoff und Wasserdampf beschrieben, *Ann. Physik* **40**, 1 (1890).

In geschmolzenes Natriumnitrat (Smp. 312°), das sich in einem Eisentiegel T befindet, taucht eine 50 Watt-Metallfaden-Lampe L aus Natriumsilicatglas. Zwischen dem Leuchtfaden und der den untern Teil der Lampe umgebenden Schmelze wird eine Spannung von ungefähr 100 Volt angelegt, und zwar so, dass der Eisentiegel über ein Milliampèremeter mit dem positiven, der Glühfaden mit dem negativen Pol der Stromquelle verbunden ist. Die Glühtemperatur des Metallfadens und damit die Elektronenemission lässt sich mittels des vorgeschalteten Widerstandes R₂ regulieren. C Coulombmeter, U Umschalter mit Kurzschlussbügel K.

Der Vorgang der Elektrolyse des Glases ist hier der folgende: Die vom Metallfaden emittierten Elektronen werden an der Innenfläche der im geschmolzenen Salpeter befindlichen Glaswand neutralisiert. Die dort entstehenden Natriumatome verdampfen bei dieser Temperatur und dem hohen Vakuum sofort und kondensieren sich als sichtbarer spiegelnder Beschlag im obern kältern Teil der Lampe. Natriumionen in äquivalenter Menge ersetzen diejenigen des Glases, so dass eine Ionenwanderung durch das Glas erfolgt. An der Anode (äussere Glasfläche) werden Nitrat-ionen entladen, von Auge wahrnehmbar durch die während der Elektrolyse bedeutend gesteigerte Gasentwicklung in der Schmelze.

Bei meinen Versuchen wurde wie folgt verfahren: die Glühlampe wurde dreimal hintereinander jeweils eine halbe bis eine Stunde in der Schmelze bei konstanter Temperatur und konstantem Heizstrom elektrolysiert. Dann wurde sie aus der Schmelze gehoben und abgekühlt. Reinigen mit Wasser und Alkohol vor und nach der Elektrolyse und Trocknen im Vakuumexsiccator sind für das Gelingen der Versuche unerlässlich. Mit diesen Vorsichtsmassregeln ausgeführte Blindversuche ergaben sehr gut übereinstimmende Resultate.

Tabelle 1.

NaNO₃-Schmelze (Smp. 312°).

Temperatur der Schmelze während des Versuchs: 319°

Durchschnittliche Stromstärke: 41,9 Milliamp.

I.	II.		III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.	IX.
Elektrol. No.	Versuchs-dauer in Minuten	Gesamt-versuchs-dauer in Minuten	Gewicht Glühlampe	Gewichts-differenz	Gewichts-zunahme	Coulomb-meter Ag-Menge	Summe Ag-Menge	Berechnete Na-Menge	Berechnetes Atomgewicht Na
	0	0	25,7856						
1	30	30	25,8029	0,0173	0,0173	0,0823	0,0823	0,0175	22,67
2	30	60	25,8208	0,0179	0,0352	0,0819	0,1642	0,0174	23,12
3	55	115	25,8548	0,0340	0,0692	0,1594	0,3236	0,0340	23,06
Mittelwert:									22,95

Tabelle 2.

KNO₃-Schmelze (Smp. 336°).
 Temperatur der Schmelze während des Versuchs: 347°
 Durchschnittliche Stromstärke: 43 Milliamp.

I. Elektrol. No.	II. Versuchs- dauer in Minuten		III. Gewicht Glühlampe	IV. Gewichts- differenz	V. Gewichts- zunahme	VI. Coulomb- meter Ag-Menge	VII. Summe Ag-Menge	VIII. Berechnete K-Menge	IX. Berechnetes Atomgewicht K
1	0	0	26,3670	0,0307	0,0307	0,0840	0,0840	0,0305	39,42
2	30	30	26,3977	0,0375	0,0682	0,1029	0,1869	0,0373	39,36
3	80	145	26,5199	0,0847	0,1529	0,2321	0,4190	0,0841	39,36
Mittelwert:									39,38

In den Tabellen 1 und 2 wurden in den Kolonnen II. die Dauer der jeweiligen Elektrolysen in Minuten, in III. das Gewicht der Glühlampe in gr, in IV. die jeweilige Gewichtszunahme, in V. die Gewichtszunahme bezogen auf das Anfangsgewicht, in VI. die jeweilige Gewichtszunahme des Platinbleches im Ag-Coulombmeter (aus Gründen der Genauigkeit wurde das Platinblech nach jeder Elektrolyse wieder gereinigt), in VII. die Summe der abgeschiedenen Silbermengen, in VIII. die nach der Formel $x = \frac{\text{Atomgewicht Na} \times \text{gef. Gewicht Ag}}{\text{Atomgewicht Ag}}$

berechnete Natriummenge und endlich in IX. das aus den abgeschiedenen Mengen Silber und Alkalimetall und dem Atomgewicht des Ag = 107,88 berechnete Atomgewicht des Natriums, resp. Kaliums, eingetragen.

Wie die Kolonne IV. und VIII. erkennen lassen, stimmen die Gewichtsmengen des gefundenen (also vom Glas aufgenommenen) Alkalimetalls mit dem (aus der abgeschiedenen Menge Silber im Coulombmeter) berechneten gut überein. *Somit gilt das Faraday'sche Gesetz¹⁾.*

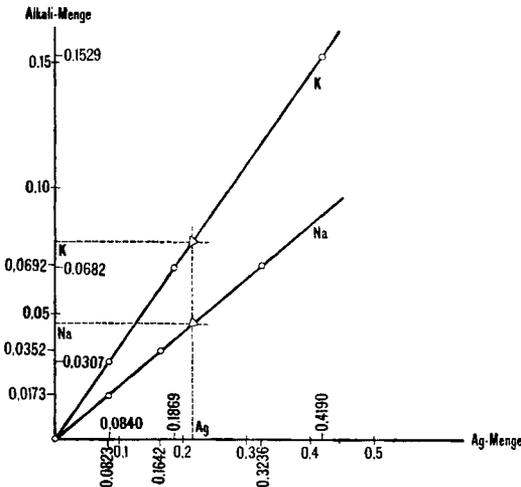


Fig. 2.

¹⁾ Ja man kann die Möglichkeit von Atomgewichtsbestimmungen auf diesem Wege voraussehen.

In Figur 2 sind die Werte aus den Kolonnen V. und VII. aufgetragen, und zwar die abgeschiedene Silbermenge als Abszisse und die Gewichtszunahme der Lampe an Alkalimetall als Ordinate. Die Werte liegen auf Geraden, die, wie es sein muss, durch den Nullpunkt gehen. Die Punkte \triangleleft sind theoretisch aus den Daten der Atomgewichtstabelle erhalten, indem das Atomgewicht des Silbers im gleichen Maßstab als Abszisse aufgetragen und darauf das Lot errichtet wurde. Gilt das *Faraday'sche* Gesetz, so müssen die Abschnitte dieses Lotes die Äquivalentgewichte der betreffenden Alkalimetalle angeben. Oder, errichten wir analog auch auf den auf der Ordinate aufgetragenen Atomgewichten des Natriums und Kaliums das Lot, so müssen sich die drei Geraden in einem Punkte (\triangleleft) schneiden. Das Atomgewicht des Natriums errechnet sich im Mittel aus 3 Versuchen zu 22,95 (internationaler Wert 23,00) und dasjenige des Kaliums analog zu 39,28 (internationaler Wert 39,10).

Das im obern Teil der Glühlampe kondensierte Alkalimetall war — bis auf einen Versuch — stets nur Natrium, das sich eindeutig sowohl durch die Fällung mit Kaliumpyrostibiat als auch mit Hilfe des Spektroskops nachweisen liess. Bei einer Lampe jedoch, die während 4 Stunden bis zum Durchbrennen des Glühfadens in geschmolzenem Kaliumnitrat elektrolysiert wurde, konnten im Spektrum die beiden roten Linien des Kaliums beobachtet werden, was darauf schliessen lässt, dass bei genügend langer Dauer der Elektrolyse der grösste Teil der im Bereich der Schmelze befindlichen Natrium-ionen durch Kalium-ionen ersetzt wurde und dann Kalium in die Glühlampe hinein verdampfen konnte. Die Glühlampen wurden von der Schmelze nicht sichtbar angegriffen; doch färbten sie sich im Verlaufe der Elektrolyse mehr oder weniger braun. Diese Braunfärbung, die hauptsächlich an der Innenwand des Glases sich ausbildete, lässt sich weder mechanisch noch chemisch entfernen; sie verschwindet beim Schmelzen des Glases. Eine einwandfreie Erklärung für diese Erscheinung kann ich zurzeit noch nicht abgeben.

Zusammenfassung.

1. Die von *Burt* ausgearbeitete Methode der Elektrolyse durch Glas wird wiederholt und die genaue Erfüllung des *Faraday'schen* Gesetzes für das Natrium bewiesen.

2. Im Gegensatz zu *Burt* konnte auch das Kalium durch das Glas hindurch elektrolysiert werden. Nachweis durch Spektralanalyse.

3. Die Substitution der Natrium-ionen im Glas durch Kalium-ionen wurde quantitativ verfolgt und auch hier das *Faraday'sche* Gesetz als erfüllt gefunden.

Zum Schluss ist es mir eine angenehme Pflicht, Herrn Prof. *A. L. Bernoulli* für die Überlassung der Institutsmittel und das Interesse, welches er dieser Arbeit entgegengebracht hat, meinen verbindlichsten Dank auszusprechen.

Basel, Physikalisch-chemische Anstalt der Universität.

Recherches dans la série de l'acide undécylénique et de ses homologues (I)

par P. Chuit, F. Boelsing, J. Hausser et G. Malet.

(3. XI. 26.)

Ce mémoire est l'exposé de recherches faites dans le domaine de l'acide undécylénique et de quelques-uns de ses homologues en vue de l'obtention de matières premières pour la préparation d'acides dicarboxyliques méthylés de la série grasse.

Alcool undécylénique.

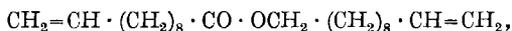


L'alcool undécylénique a déjà été obtenu par *Bouveault et Blanc*¹⁾, qui en ont donné les principales propriétés et préparé la phényluréthane fondant à 55°. Plus récemment *Ad. Grün et Th. Wirth*²⁾ ont décrit également la préparation de cet alcool.

Le rendement fourni par la réduction de 500 gr. d'éther éthyl-undécylénique, $\text{Eb.}_{8\text{ mm}} = 130^\circ$, par 350 gr. de sodium et 3,500 gr. d'alcool absolu a été de 80% du rendement théorique, sans compter la régénération de l'acide non réduit. Cet alcool distille à 124—125° sous 8 mm; $\text{D}_{15} = 0,8495$; $\text{N}_D^{19} = 1,4506$. Son point de fusion est de -2 à -1° .

La réduction de l'undécylénate d'undécylényle donne de bons rendements en alcool, soit 320 gr. d'alcool sur 400 gr. d'éther.

Cet *undécylénate d'undécylényle*:



$\text{Eb.}_{8\text{ mm}} = 225^\circ$, $\text{D}_{15} = 0,877$, se produit facilement lorsque dans les réductions des éthers de l'acide undécylénique, on cherche à regagner l'acide non transformé en rendant acide par un acide minéral, la solution alcaline contenant encore de l'alcool undécylénique ayant échappé aux extractions.

Ether acétique. Préparé par l'action de l'anhydride acétique, en présence d'acétate de sodium, sur l'alcool; liquide incolore d'odeur agréable de $\text{D}_{15} = 0,8858$, distillant à 125—127° sous 7 mm.

Phényluréthane. 4 gr. d'alcool undécylénique et 3 gr. d'isocyanate de phényle chauffés, puis traités selon la méthode usuelle, ont fourni 4 gr. de cristaux soyeux fondant à 52—53°, après une première cristallisation; recristallisée plusieurs fois dans l'éther de pétrole, puis dans l'alcool 80°, la phényluréthane présente un point de fusion fixe à 54,5—55°.

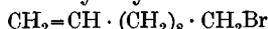
¹⁾ Bl. [3] 31, 1210 (1904).

²⁾ B. 55, 2208 (1922).

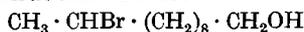
DÉRIVÉS BROMÉS DE L'ALCOOL UNDÉCYLÉNIQUE.

On a obtenu les 3 dérivés bromés suivants:

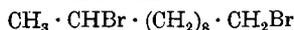
I. Bromure d'undécylényle:



II. 2-Bromo-undécane-11-ol:



III. 2,11-Dibromo-undécane:



I. Bromure d'undécylényle.



MM. *Justin Dupont* et *Louis Labaune*¹⁾ ont étudié l'action des acides chlorhydrique et bromhydrique secs sur des alcools possédant une ou plusieurs liaisons éthyléniques et ont obtenu d'excellents rendements, particulièrement pour le géraniol, en éthers monochlorés ou monobromés, en dirigeant ces acides secs dans une solution toluénique de l'alcool chauffée vers 100°; dans ces conditions, il ne se forme que très-peu de produits d'addition halogénés. En appliquant ce procédé à l'alcool undécylénique, dans le but d'obtenir son éther bromé, il n'a pas été possible de constater une influence favorable du dissolvant et en présence ou en l'absence de celui-ci, on a trouvé déjà une certaine proportion de dérivé dibromé alors qu'une partie de l'alcool n'avait pas encore subi de transformation; on a donc préféré travailler sans toluène.

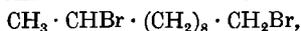
On a dirigé un courant d'acide bromhydrique sec dans 1000 gr. d'alcool undécylénique chauffé à 130°; à cette température l'eau formée distille au fur et à mesure de la réaction et on peut se rendre compte de l'avancement de celle-ci par l'augmentation de poids; lorsque cette augmentation correspond à la production du monobromure, on interrompt l'addition d'acide bromhydrique, reprend le tout au benzène, lave à l'eau puis avec une solution de carbonate de sodium, sèche la solution benzénique et après avoir chassé le benzène, distille le bromure dans le vide:

8 mm.	Produit brut: 1360 gr.
122—135°	835 gr. de $D_{15} = 1,04$
135—160°	100 gr. de $D_{15} = 1,13$
160—200°	240 gr. de $D_{15} = 1,25$
Résidu	185 gr.

La portion 122—135° est constituée surtout par de l'éther bromé de l'alcool undécylénique:



mais contient encore de cet alcool intact. La fraction 135—160° est un mélange de monobromure et du dibromure:



qu'on peut séparer par distillation fractionnée.

¹⁾ Bulletin scientifique et industriel de la maison *Roure-Bertrand Fils*, octobre 1909 et avril 1910.

En redistillant également la troisième fraction, on finit par avoir encore, y compris les parties correspondantes de la deuxième portion: 100 gr. de monobromure $Eb_{.8\text{ mm}} = 125-130^{\circ}$ et 240 gr. de dibromure $Eb_{.8\text{ mm}} = 160-170^{\circ}$. Les 935 gr. de monobromure sont chauffés avec 200 gr. d'anhydride phtalique, pendant 3 h. sur le bain-marie en agitant de temps en temps, puis le produit de la réaction est soumis au traitement habituel, qui permet de retirer 125 gr. d'alcool undécylénique distillant à 125° sous 8 mm et 800 gr. de monobromure undécylénique bouillant à $117-118^{\circ}$, sous la même pression; huile incolore de $D_{15} = 1,070$.

0,2034 gr. ont donné 0,1650 gr. de AgBr

$C_{11}H_{21}Br$	Calculé Br	34,33%
Trouvé „	„	34,31%

Ozonisation du bromure d'undécylényle.

Acide 1-bromo-10-décylique et Aldéhyde 1-bromo-10-décylique.

$Br \cdot (CH_2)_9 \cdot COOH$

$Br \cdot (CH_2)_9 \cdot CHO$

Dans le désir d'obtenir l'acide bromo-décylique:

$CH_2Br \cdot (CH_2)_8 \cdot COOH$,

en même temps que dans celui d'avoir une confirmation de la persistance de la position de la liaison éthylénique, une migration de celle-ci n'étant pas tout à fait exclue sous l'action de l'acide bromhydrique à chaud sur l'alcool undécylénique, on a cherché à couper la molécule du bromure d'undécylényle par l'oxydation par l'ozone; la migration de la liaison éthylénique a lieu en effet très-facilement dans la molécule de l'acide undécylénique et il suffit de rappeler par exemple, la formation de l'acide iso-undécylénique de *Krafft* et *Seldis*¹⁾, la fusion de l'acide undécylénique avec la potasse donnant les acides pélargonique et acétique et enfin la production de la γ -undéca-lactone par échauffement de l'acide undécylénique avec l'acide sulfurique à 80° , pour montrer qu'on pouvait avoir un peu d'inquiétude à propos de la constitution du bromure d'undécylényle. Le traitement de ce produit à l'ozone a démontré toutefois que la liaison éthylénique n'avait pas changé de place.

On a traité 1000 gr. de bromure d'undécylényle par l'ozone en 4 portions séparées de 250 gr. et en faisant varier un peu les conditions.

Un essai d'ozonisation sur 100 gr. de bromure dissous dans du tétrachlorure de carbone recouvert d'une couche d'eau avait permis de constater l'absence d'ozonide dans le produit d'oxydation, ce qui avait facilité le traitement subséquent et permis notamment d'éviter une décomposition possible des produits bromés en supprimant l'échauffement du mélange avec de l'eau pour provoquer la destruction de l'ozonide; toutefois en opérant sur les quantités plus fortes indiquées, dissoutes dans le tétrachlorure de carbone également en présence d'eau

¹⁾ B. 33, 3572 (1900).

ou même dissoutes dans de l'acide acétique étendu d'eau, on n'a, pour une cause inconnue, plus observé le même phénomène et l'ozonide a été retrouvé à peu près intact; il a donc fallu le décomposer en le chauffant doucement avec de l'eau, sur le bain-marie, jusqu'à ce que le mélange aît pris une coloration jaunâtre.

L'acide bromé est retiré du mélange, à froid, par le carbonate de sodium, la solution de son sel alcalin extraite à l'éther, puis décomposée par l'acide sulfurique étendu pour mettre l'acide bromé en liberté.

En agitant avec du bisulfite de soude les parties non extraites par le carbonate, on obtient la combinaison bisulfitique de l'aldéhyde bromée, qui, après avoir été filtrée et soigneusement lavée à l'éther, est décomposée au moyen de carbonate de sodium à froid, pour régénérer l'aldéhyde.

On a obtenu ainsi, à partir de 1000 gr. de bromure d'undécylényle:

Acide brut	414 gr.
Aldéhyde	270 gr.
Résidu non combinable au car- bonate ou au bisulfite de sodium	315 gr.
	999 gr.

La distillation de l'acide doit être faite dans un bon vide, sinon il y a décomposition partielle avec production de vapeurs d'acide bromhydrique; sous 2 mm, on a trouvé les parties suivantes:

Têtes	165°	15 gr.	
	165—175°	297 gr.	Acide bromé; liquide incolore se prenant en masse blanche à froid.
Résidu		90 gr.	Produit noirâtre.
		402 gr.	

L'acide bromé distillé une fois, a tendance à se colorer un peu en brun au bout de quelques jours, mais distillé plusieurs fois ou cristallisé dans l'éther de pétrole, il se conserve bien; purifié par plusieurs cristallisations dans l'éther de pétrole, il donne des paillettes blanches nacrées fondant à 39,5—40,5°; Eb._{1 mm} = 160°.

0,2216 gr. ont donné 0,1666 gr. AgBr	
C ₁₀ H ₁₈ O ₂ Br	Calculé Br 31,87%
	Trouvé „ 32,00%

Cet acide bromé a été comparé à un acide préparé par bromuration d'un acide oxydécyclique obtenu comme produit accessoire dans la production du décane-diol-1,10, par réduction de l'éther sébacique au moyen du sodium et de l'alcool absolu, et les propriétés des deux corps ont été trouvées les mêmes.

Ether méthylique: Eb._{1,5 mm} = 135—136°; Eb._{12 mm} = 161—163°; liquide incolore de D₁₅ = 1,177.

L'aldéhyde bromo-décyclique soumise à la distillation, laisse également un assez fort résidu, mais le produit distillé une fois, passe entièrement si on le distille de nouveau; l'aldéhyde constitue alors un liquide

incolore se solidifiant dans un mélange de glace et de sel. Eb._{3 mm} = 128—130°; D₁₅ = 1,22.

0,2156 gr. ont donné 0,1660 gr. AgBr

C₁₀H₁₈OBr Calculé Br 34,04%

Trouvé „ 32,76%

Cette aldéhyde s'oxyde assez rapidement à l'air; et il est bien probable que le résultat de l'analyse, trop faible en brome, doit être attribué à cette cause.

Semicarbazone de l'aldéhyde bromo-décyclique.

Elle cristallise en poudre blanche dans le mélange benzène-éther de pétrole et en paillettes blanches nacrées dans l'alcool dilué; F = 85,5 à 86,5°.

0,2407 gr. subst. ont donné 0,1599 gr. AgBr

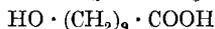
C₁₁H₂₂ON₂Br Calculé Br 28,77%

Trouvé „ 28,27%

Oxydation de l'aldéhyde. En faisant passer un courant d'air sur l'aldéhyde, celle-ci se prend bientôt en une masse de cristaux, par suite de sa transformation en acide; ce dernier extrait au carbonate de sodium et précipité de la solution de son sel sodique par un acide minéral, distille sous 3 mm à 169—171°; cristallisé fois deux dans l'éther de pétrole, il fond à 39,5—40,5°.

L'oxydation par le permanganate de 190 gr. d'aldéhyde brute (c'est-à-dire non distillée) a été faite à froid par une solution de 95 gr. de permanganate de potassium dans 1½ lit. d'eau, qu'on additionne peu à peu en remuant énergiquement; la décoloration du permanganate est presque immédiate et le dégagement de chaleur assez grand, pour nécessiter le refroidissement du récipient dans lequel on opère. A la fin de l'addition, le permanganate ne se décolore plus et on filtre, lave le peroxyde de manganèse avec de l'eau, puis précipite le produit de l'oxydation, de la solution légèrement alcaline, par un acide. Obtenu 187 gr. d'acide bromé brut donnant à la distillation 117 gr. d'acide pur, passant à 160—162°, sous 1 mm.

Acide 1-oxy-10-décyclique.



En chauffant quelques heures à l'ébullition 48 gr. d'acide bromo-décyclique cristallisé avec 30 gr. d'acétate de potassium sec et 50 gr. d'acide acétique glacial, on obtient 45 gr. d'acétate brut de l'acide oxy-décyclique. Cet acétate, distillé sous 2 mm, passe en donnant les fractions suivantes:

1) Têtes	170—172°	1 gr.
2)	172—174°	28 gr. Acétate
3)	174—270°	3 gr.
4)	270—275°	10 gr.
5)	résidu	3 gr.

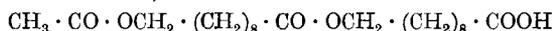
L'acétate redistillé passe à 172—174°, sous 2 mm.; il est très soluble dans l'éther de pétrole à la température ordinaire, mais cristallise très-bien de cette solution, si on la refroidit dans de la glace, en donnant des paillettes blanches ressemblant à celles de l'acide borique; $F = 36-37^{\circ}$.

La quatrième fraction de la distillation, redistillée, passe à 250 à 252°, sous 1 mm environ; on peut la cristalliser dans l'éther de pétrole et elle se présente sous forme de paillettes nacrées ayant leur point de fusion à 39—40°.

0,1819 gr. subst. ont donné 0,4364 gr. CO₂ et 0,1672 gr. H₂O

C ₂₂ H ₄₀ O ₆	Calculé C	66,00	H	10,00%
	Trouvé „	65,43	„	10,20%

Ce serait un éther acétylé formé par la condensation de deux molécules d'acide bromé, sous l'influence de l'acétate de potassium:



La titration par la soude caustique aqueuse correspond également à cette formule:

0,3017 gr. ont demandé 30,53 mgr. de NaOH pour la neutralisation

C ₂₂ H ₄₀ O ₆	Calculé	100,00%
	Trouvé	101,19%

De plus la saponification de cet éther par la potasse alcoolique a fourni intégralement un acide, qui, cristallisé dans un mélange de benzène et d'éther de pétrole, fond à 75,5—76,5°, point de fusion de l'acide oxydécyclique; l'absence de dépression du point de fusion d'un mélange de ce corps avec de l'acide oxydécyclique et une titration ont montré qu'on était bien en présence d'acide oxydécyclique.

L'acide oxydécyclique a été obtenu en saponifiant son acétate par la potasse alcoolique et par précipitation à froid par l'acide sulfurique dilué; on l'extrait à l'éther qui, évaporé, laisse l'acide sous forme de poudre blanche, qu'on peut cristalliser dans l'eau chaude, qui le laisse déposer par refroidissement en petites paillettes blanches fondant à 75,5—76,5°.

0,1684 gr. subst. ont donné 0,3927 gr. CO₂ et 0,1646 gr. H₂O

C ₁₀ H ₂₀ O ₃	Calculé C	63,83	H	10,64%
	Trouvé „	63,60	„	10,86%

L'acide oxydécyclique est oxydé avec échauffement du mélange, par le trioxyde de chrome dissous dans l'acide acétique et donne un rendement de 80% en acide sébacique cristallisé dans l'eau et fondant à 130—131°, pour la plus grande partie.

Ether méthylique. En laissant 15 gr. d'acide oxydécyclique dissous dans 30 gr. d'alcool méthylique, avec 3 gr. d'acide sulfurique concentré, pendant 2 jours, à la température ordinaire, on obtient 12 gr. d'éther méthylique brut, passant entièrement à la distillation entre 165 à 166°, sous 13 mm; $F = 15^{\circ}$. Donne de jolies paillettes nacrées par refroidissement avec de la glace, de sa solution dans l'éther de pétrole.

La préparation de cet éther en employant l'acide chlorhydrique gazeux, a donné le même résultat.

0,1221 gr. subst. ont donné 0,2924 gr. CO₂ et 0,1228 gr. H₂O
 $C_{11}H_{22}O_3$ Calculé C 65,35 H 10,89%
 Trouvé „ 65,31 „ 11,17%

L'acide oxydécylique a été déjà préparé par *Ad. Grün* et *Th. Wirth*¹⁾ par oxydation de l'acétate de l'alcool undécylénique et par réduction par le sodium et l'alcool absolu du monoéther de l'acide sébacique; le point de fusion, indiqué par ces auteurs, est le même que celui donné ici, mais par contre, il n'y a pas concordance entre les points de fusion des éthers méthyliques de ces acides.

II. 2-Bromo-undécane-11-ol.



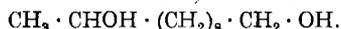
On dirige un courant d'acide bromhydrique dans 100 gr. d'alcool undécylénique, refroidis dans un mélange de glace et de sel, afin d'éviter un remplacement partiel de l'hydroxyle par le brome; le mélange est laissé une nuit avec l'excès d'acide bromhydrique, puis extrait à l'éther; la solution étherée est lavée à l'eau puis avec une solution de carbonate de sodium et enfin séchée; l'éther chassé laisse 148 gr. de produit bromé ne décolorant plus le brome; $D_{15} = 1,149$. Ce produit passe à 168—169°, sous 15 mm; liquide incolore de $D_{15} = 1,152$.

Si on ne prend pas la précaution de bien refroidir pendant l'addition d'acide bromhydrique, il y a très facilement production d'un peu de dibromure.

En faisant cette opération en solution toluénique, bien refroidie, dans l'idée d'obtenir un dérivé bromé isomère, on obtient un bromure distillant à la même température, de même densité et fournissant le même glycol.

0,3578 gr. subst. ont donné 0,2700 gr. AgBr
 $C_{11}H_{23}OBr$ Calculé Br 31,87%
 Trouvé „ 32,13%

Undécane-2,11-diol.



Ce glycol primaire et secondaire s'obtient facilement en partant du bromure qui vient d'être décrit ou du dérivé dibromé de l'alcool undécylénique, en chauffant l'un de ces bromures avec de l'acétate de potassium et de l'acide acétique glacial et par saponification du dérivé acétylé formé ainsi; la réaction n'est cependant pas tout à fait aussi simple, car une partie du brome fixé sur la liaison éthylénique, reforme celle-ci sous l'influence de l'acétate de potassium et de la chaleur, de telle sorte qu'il y a reproduction de l'alcool undécylénique, ou plutôt, comme on le verra plus loin, d'un de ses isomères.

En chauffant par exemple 150 gr. de 2-bromo-undécane-11-ol pendant 10 heures à 150° avec 120 gr. d'acétate de potassium sec et

¹⁾ B. 55, 2210 et 2216 (1922).

75 gr. d'acide acétique glacial, reprenant le produit acétylé au benzène, qui est chassé après lavage de la solution à l'eau puis au carbonate de sodium, on obtient par distillation dans le vide:

8 mm	135—165°	40 gr.	décolorant fortement le brome (alcool iso-undécylénique partiellement acétylé)
	165—171°	75 gr.	ne décolorant pas le brome (glycol mono-acétylé: $D_{15} = 0,940$)

Ces deux parties sont traitées à la potasse alcoolique: La première fournit par distillation et purification par dissolution dans l'éther de pétrole, un alcool ressemblant tout à fait à l'alcool undécylénique ordinaire, et distillant sous 8 mm vers 125°; la deuxième est distillée et passe surtout à 167—170°, sous 8 mm; il y a un peu de têtes entre 140 et 167°, qui sont mises à part pour être traitées à l'éther de pétrole, qui a la propriété de dissoudre facilement l'alcool et de laisser le glycol insoluble.

On a obtenu ainsi: 20 gr. d'alcool iso-undécylénique
12 gr. mélange d'alcool et de glycol
60 gr. de glycol

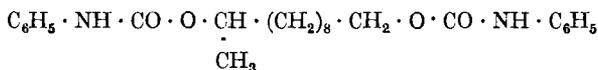
Le glycol est purifié par plusieurs extractions à l'éther de pétrole bouillant, puis cristallisé dans l'alcool; il fond alors à 46—47°, et après une deuxième recristallisation à 48—48,5°; $Eb_{.8\text{ mm}} = 168—169°$.

0,1203 gr. subst. ont donné 0,3087 gr. CO_2 et 0,1378 gr. H_2O

$C_{11}H_{24}O_2$	Calculé C 70,21	H 12,76%
Trouvé „	69,98	„ 12,72%

Ce glycol possède une propriété commune aux autres glycols primaires-secondaires qui ont été préparés ici, et qui est de se séparer facilement en huile de ses solutions dans le benzène et dans l'alcool faible.

Phényluréthane double:



3,7 gr. de glycol traités par 4,8 gr. d'isocyanate de phényle ont fourni 5 gr. de phényluréthane brute fondant après une cristallisation dans le benzène à 90—91° et présentant un point de fusion constant à 93—94°, après plusieurs recristallisations dans le benzène et dans l'alcool à 95°, qui donnent des faisceaux d'aiguilles blanches cotonneuses.

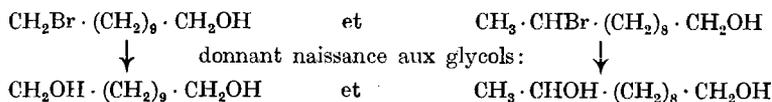
0,1553 gr. subst. ont donné 0,3992 gr. CO_2 et 0,1152 gr. H_2O

$C_{25}H_{34}O_4N_2$	Calculé C 70,42	H 7,98%
Trouvé „	70,10	„ 8,24%

En ce qui concerne la constitution de ce corps, la basse température employée pour l'addition de la molécule d'acide bromhydrique sur la liaison éthylénique, permet d'exclure complètement la possibilité d'une migration de celle-ci; par contre, en se basant sur le fait de la production de deux bromures, en faisant réagir également à froid l'acide bromhydrique sur l'acide undécylénique¹⁾, on pouvait penser

¹⁾ Walker et Lumsden, Soc. 79, 1192 (1901).

qu'il se formerait à partir de l'alcool undécylénique, les deux dérivés bromés:



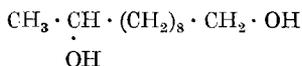
La comparaison du glycol préparé à partir du dérivé bromé obtenu en saturant à froid la double liaison de l'alcool undécylénique par l'acide bromhydrique, avec le glycol undéca-méthylénique¹⁾ a montré qu'il ne pouvait y avoir identité entre les deux corps; la solubilité dans divers solvants, la façon de cristalliser et surtout les points de fusion et d'ébullition étant différents, comme de plus également, les points de fusion des phényluréthanes de ces glycols.

La *phényluréthane double de l'undécane-diol-1,11*, qui a été faite pour cette comparaison, fond après une première cristallisation dans l'alcool à 125—126° et après plusieurs recristallisations dans le benzène et dans l'alcool, solvants dans lesquels elle est soluble à chaud et peu soluble à froid, à 139—140°; paillettes ou aiguilles brillantes très-peu solubles dans l'éther de pétrole.

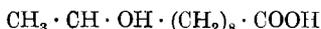
On pouvait aussi penser qu'il se formait un mélange des deux glycols, mais le point d'ébullition très-ranassé du produit et l'impossibilité de séparer par cristallisation dans le benzène des cristaux d'undéca-méthylène-glycol, font abandonner cette idée.

Comme *Walker* et *Lumsden* l'ont montré, la présence de toluène, dans l'opération de saturation de la double liaison de l'acide undécylénique par l'acide bromhydrique, a la propriété de diriger l'atome de brome à l'extrémité de la chaîne; or en employant pour la préparation du glycol, un bromure de l'alcool undécylénique fait également en saturant à froid l'alcool undécylénique dissous dans du toluène, on n'a pas remarqué de différence dans le produit de la réaction, dans lequel il a été impossible de trouver du glycol symétrique.

On est donc fondé de conclure pour ce glycol, à la constitution primaire-secondaire:

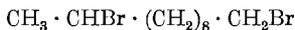


que divers faits sont venus, dans la suite de ce travail, confirmer d'une façon plus directe; il faut citer surtout la circonstance que l'oxydation de ce glycol, comme on le verra plus loin, donne un acide cétonique, dont la constitution a d'ailleurs été établie par un autre mode de préparation; de plus, ce glycol a pu être préparé lui-même par réduction de l'éther de l'acide oxy-undécyléique:



¹⁾ Helv. 9, 266 (1926).

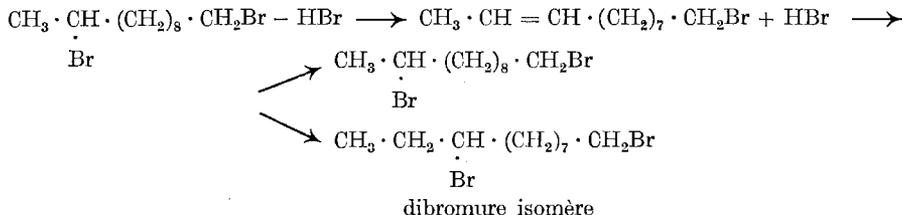
III. 2,11-Dibromo-undécane.



Ce dérivé dibromé peut être préparé par trois procédés légèrement différents: 1^o Action de l'acide bromhydrique, en excès, à 130°, sur l'alcool undécylénique, de façon à fournir l'éther bromé de l'alcool et la saturation de sa liaison éthylénique; 2^o saturation à froid, par l'acide bromhydrique de l'éther bromé de l'alcool; 3^o saturation à froid de l'alcool undécylénique par l'acide bromhydrique, puis remplacement à chaud de l'hydroxyle par le brome.

Il y avait également possibilité d'obtenir deux produits bromés différents, par suite de la fixation du brome d'un côté ou de l'autre de la double liaison, mais on a constaté que les glycols fournis par ces dibromures préparés différemment, possèdent les mêmes propriétés, qui sont d'ailleurs aussi celles du glycol dérivant du monobromure ayant sa liaison éthylénique saturée, et qui vient d'être décrit; on doit donc attribuer à ce dibromure la constitution ci-dessus.

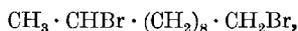
Il y a lieu cependant de remarquer d'autre part, que le dibromure obtenu en saturant à chaud l'alcool undécylénique, par l'acide bromhydrique, décolore toujours un peu le brome, ce qui fait croire à une débromuration partielle, sous l'action de la chaleur; cette débromuration peut être suivie d'une nouvelle fixation d'acide bromhydrique pouvant donner naissance à un isomère:



En relation avec la supposition ci-dessus, il faut signaler qu'une élimination partielle d'acide bromhydrique a toujours été constatée, dans ces essais, lors de l'action des agents alcalins sur le monobromure:



et sur le dibromure:



avec formation d'une double liaison entre les atomes de carbone 2 et 3, de préférence; on a pu également s'assurer que le principal produit de la réaction du cyanure de potassium sur le dibromure, est le nitrile dodécylénique iso:



Comme on l'a déjà dit cependant, le glycol préparé en partant du dibromure fait à chaud, n'est pas différent de celui provenant des autres bromures et il faut donc admettre, que s'il y a production d'un dibromure isomère, celle-ci doit être excessivement faible.

Ce dibromure est un liquide distillant à 164—165°, sous 8 mm, $D_{15} = 1,823$.

0,2138 gr. subst. ont donné 0,2544 gr. AgBr

$C_{11}H_{22}Br_2$ Calculé Br 50,95%

Trouvé „ 50,65%

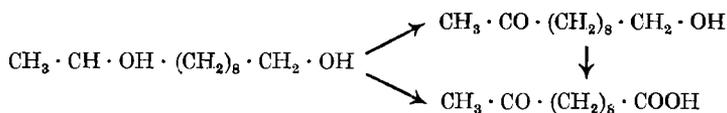
La préparation du glycol se fait aussi très facilement en partant de ce dibromure en chauffant pendant 10 heures à l'ébullition, un mélange de 155 gr. de dibromure, 150 gr. d'acétate de potassium et 150 gr. d'acide acétique; on obtient 135 gr. d'un mélange de l'acétate de l'alcool non saturé et du diacétate du glycol, qui sont saponifiés, ce qui donne 90 gr. de produit qu'on traite plusieurs fois à l'éther de pétrole bouillant; ce solvant abandonne ensuite par distillation 20 gr. d'alcool non saturé et laisse insolubles 70 gr. de glycol brut qu'on distille sous 8 mm:

Têtes jusqu'à	168°	9 gr. surtout de l'alcool non saturé
	168—169°	63 gr. glycol huileux, incolore, se prenant peu à peu en masse blanche
	169—172°	2 gr. glycol
		2 gr. résidu

Rendement en glycol: 70% de la théorie.

Oxydation du undécane-2,11-diol.

L'examen des produits de l'oxydation de ce glycol a montré que celle-ci avait lieu de la façon suivante:



c'est à dire en donnant une cétone-alcool et un acide cétonique, dont les proportions doivent être sans doute variables, suivant la quantité d'oxydant. L'oxydation a été faite en solution acétique (150 gr. d'acide acétique) sur 94 gr. de glycol, avec 100 gr. de trioxyde de chrome; elle dégage beaucoup de chaleur; après traitement approprié pour enlever les combinaisons du chrome, on traite le produit de l'oxydation par le carbonate de sodium pour extraire l'acide formé. On obtient ainsi 66 gr. de parties acides et 11 gr. de parties non acides = 77 gr., soit 82% du glycol.

Parties acides: On les éthérifie par l'alcool méthylique et un peu d'acide sulfurique, et l'éther brut (62 gr.) est agité énergiquement avec une solution de bisulfite de sodium, en présence d'un peu d'alcool; il y a formation d'une combinaison bisulfite qui après avoir été filtrée et lavée à l'alcool, est décomposée au moyen de carbonate de sodium; en répétant ce traitement sur le produit non combiné au bisulfite, on finit par retrouver ainsi la totalité de la partie acide, à part 2 gr.

L'éther méthylique de l'acide cétonique passe entièrement à la distillation entre 163 et 164° sous 13,5 mm, sauf 2 gr. de têtes et de queues; c'est un liquide incolore de $D_{20} = 0,959$ et de point de fusion = + 17°.

Saponifié par la potasse alcoolique, il donne l'acide 2-céto-11-undécyl-lique:



distillant à 166—167°, sous 1 mm, qui cristallisé dans un mélange de benzène et d'éther de pétrole, donne de très jolies paillettes blanches nacrées, fondant à 58,5—59,5°, dont le mélange avec l'acide cétonique produit par l'oxydation de l'acide oxy-undécyl-lique, et décrit plus loin, ne donne aucune dépression au point de fusion.

Parties non acides: Elles se combinent également, pour ainsi dire, entièrement au bisulfite de sodium liquide; cette combinaison est filtrée, lavée avec de l'éther puis décomposée par le carbonate de sodium, ce qui fournit 9,5 gr. de produit régénéré, distillant à 175—176°, sous 16,5 mm et se solidifiant à froid; cristallisé dans l'éther de pétrole, il donne de belles aiguilles transparentes de $F = 42—43^3$.

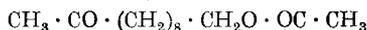
0,1189 gr. subst. ont donné 0,3102 gr. CO_2 et 0,1284 gr. H_2O

$\text{C}_{11}\text{H}_{22}\text{O}_2$	Calculé C	70,96	H	11,83%
	Trouvé „	71,15	„	12,00%

La formule brute correspond soit à une cétone-alcool, soit à une aldéhyde-alcool, mais la formation du premier de ces corps est la plus probable; l'absence de la fonction aldéhydique a été confirmée, d'autre part, par des essais effectués sur l'acétate de ce corps et qui ont montré qu'il n'était pas oxydé à froid, par une solution de permanganate de potassium, et qu'il ne donnait pas les réactions des aldéhydes avec la fuchsine et avec la solution alcaline de nitrate d'argent; on est donc bien en présence du corps:



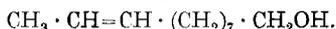
Son dérivé acétylé a été préparé en faisant agir l'anhydride acétique, en présence d'acétate de sodium, sur la cétone-alcool; cet acétate:



est un liquide de $\text{Eb.}_{11 \text{ mm}} = 167—168^\circ$ et $\text{Eb.}_{1 \text{ mm}} = 135^\circ$.

La semicarbazone de cet acétate cristallise d'un mélange de benzène et d'éther de pétrole en paillettes blanches fondant à 100—100,5°.

Alcool iso-undécylénique (2-undécène-11-ol).

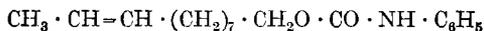


Cet alcool se produit, comme on l'a déjà vu, comme corps accessoire, dans la préparation du undécane-2,11-diol; il possède sensiblement les mêmes constantes que l'alcool undécylénique ordinaire, mais le point de fusion de sa phényluréthane est à 10° plus haut environ, que celui du dérivé correspondant de cet alcool, ce qui différencie nette-

ment les deux produits. Cet alcool iso-undécylénique, dont la constitution a été établie par l'oxydation, distille à 124—125° sous 8 mm, possède une $D_{15} = 0,8507$ et un indice de réfraction $N_D^{19} = 1,4535$; son odeur est à peu près la même que celle de l'alcool undécylénique, mais en plus agréable.

Acétate: Préparé comme l'éther acétique de l'alcool undécylénique; c'est aussi un liquide d'odeur assez agréable, qui distille à 127—128°, sous 7 mm et dont la $D_{15} = 0,8841$.

Phényluréthane:



Cette phényluréthane fond déjà à 59—60°, après une seule cristallisation; après plusieurs recristallisations dans l'éther de pétrole puis dans l'alcool 95°, le point de fusion monte à 65—66°; soluble dans le benzène à froid, assez soluble dans l'alcool 95° froid, soluble à chaud dans l'éther de pétrole qui la laisse déposer par refroidissement sous forme de longues aiguilles brillantes; un mélange de cette phényluréthane et de celle de l'alcool undécylénique ordinaire, fond vers 51—55°.

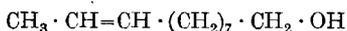
0,1650 gr. subst. ont donné 0,4508 gr. CO_2 et 0,1422 gr. H_2O

$\text{C}_{18}\text{H}_{27}\text{O}_2\text{N}$ Calculé C 74,74 H 9,34%

Trouvé „ 74,50 „ 9,54%

Oxydation des alcools et acides undécyléniques et iso-undécyléniques.

Le but de ces essais a été surtout de déterminer la position de la double liaison dans l'alcool iso-undécylénique; il y avait la plus grande probabilité de trouver cette liaison éthylénique entre les atomes de carbone 2 et 3, soit la formule:



pour l'alcool iso-undécylénique, mais la preuve expérimentale était nécessaire.

On a fait, en premier lieu, des essais d'oxydation sur l'alcool et l'acide undécyléniques ordinaires, afin de trouver le meilleur procédé d'oxydation et d'avoir une comparaison possible entre les produits obtenus et ceux fournis par leurs isomères.

Si on ajoute assez rapidement une solution de 100 gr. de bichromate de sodium dans 200 gr. d'acide acétique, dans 34 gr. d'alcool undécylénique dissous également dans 100 gr. d'acide acétique, la réaction est très vive et le mélange entre en ébullition; on chauffe encore pendant quelque temps, sur le bain-marie, le mélange dont on élimine ensuite l'acide acétique par distillation; après un traitement approprié, à la soude caustique, pour éloigner les sels de chrome, et précipitation des acides organiques par l'acide sulfurique dilué, on obtient 22 gr. d'acides, qui sont purifiés par dissolution dans le carbonate de sodium; ces acides sont distillés sous 6 mm:

156—159°	18 gr. acide undécylénique
159—240°	3 gr. acide sébacique

L'acide undécylénique redistillé fond ensuite à 20°, puis à 24—25°, après une cristallisation dans l'éther de pétrole.

La partie distillant au-dessus de 159° a été redistillée puis purifiée par l'intermédiaire de son éther méthylique, qui a été distillé puis saponifié; par cristallisation de l'acide dans l'eau, il se forme des cristaux fondant à 120—125°, qui sont de l'acide sébacique encore un peu impur.

On voit donc que l'oxydation de l'alcool undécylénique par l'acide chromique attaque d'abord de préférence le groupe alcoolique.

L'oxydation de l'acide undécylénique en solution acétique, à chaud, par un excès d'acide chromique, a donné 44% d'acide sébacique cristallisé, fondant à 130°.

Celle du même acide, sous forme de son sel de potassium, en fixant d'abord deux hydroxyles sur la double liaison, au moyen du permanganate de potassium, à froid, puis en oxydant ensuite l'acide dioxy-undécylénique formé, par l'acide chromique en solution acétique à chaud, donne 55% d'acide sébacique; si au lieu d'employer l'acide chromique, on continue l'oxydation de l'acide dioxy-undécylénique, au moyen d'une solution concentrée à chaud de permanganate, et en quantité notablement supérieure à la théorie, c'est à dire jusqu'au moment où la décoloration devient difficile, on obtient 78% d'acide sébacique fondant à 127—128°.

L'oxydation de l'acide undécylénique par l'ozone, a été pratiquée de la façon suivante: on a fait barbotter un courant d'ozone dans une solution de 25 gr. d'acide dans 250 gr. de tétrachlorure de carbone; l'ozonide a été ensuite décomposé par une lente ébullition du solvant en présence d'eau; l'acide dicarboxylique est purifié par dissolution dans le carbonate de sodium et extraction de la solution obtenue par l'éther; la mise en liberté de l'acide donne 25 gr. de produit brut qu'on cristallise dans l'eau chaude, ce qui fournit 19 gr. de cristaux fondant pour la plus grande partie à 128—130°, soit un rendement de 76% sur l'acide de départ, sensiblement égal à celui donné par l'oxydation permanganique.

L'oxydation de l'alcool et de l'acide iso-undécyléniques donne des résultats beaucoup moins nets que ceux provenant de l'oxydation des alcool et acide undécyléniques ordinaires: ainsi 25 gr. d'alcool undécylénique iso oxydés par 75 gr. de bichromate de sodium dissous dans 300 gr. d'acide acétique, ont donné environ 25 gr., dont 9 gr. passent à 155—170° sous 9 mm et 6 gr. entre 210 et 240°, sous 2 mm, en laissant 7 gr. de résidus.

Le fractionnement des 9 gr. a donné 8 gr. d'acide iso-undécylénique passant entre 150 et 160° sous 9 mm, mais surtout à 156—157°; cet acide toutefois n'est pas encore très-pur et fond à 12°, au lieu de 19°, indiqué par *Krafft* et *Seldis*¹⁾. Les 6 gr. distillant au-dessus de 210°

¹⁾ B. 33, 3572 (1900).

sous 2 mm sont soumis à un entraînement à la vapeur d'eau, qui les débarrasse d'un peu d'acide huileux, puis cristallisés dans l'eau, dans le benzène et enfin dans l'éther acétique; on obtient des cristaux de $F = 105-106^{\circ}$, qui sont de l'acide azélaïque.

L'acide iso-undécylénique produit ci-dessus a été oxydé par l'ozone; le mélange des acides obtenus sent l'acide acétique et par cristallisation dans l'eau bouillante, donne surtout de l'acide azélaïque de $F = 105$ à 106° , et un peu d'un acide fondant plus haut qui est probablement l'acide sébacique, ce qui fait admettre que l'alcool iso-undécylénique employé, contenait un peu d'alcool undécylénique ordinaire.

ESSAIS DE PRÉPARATION DE L'ACIDE ISO-UNDÉCYLÉNIQUE.

L'acide iso-undécylénique dont il vient d'être fait mention, est le même que celui qui a été préparé par *Krafft* et *Seldis*; il était toutefois d'un certain intérêt de trouver une méthode de préparation plus simple, aussi des essais ont-ils été entrepris dans ce but. On a essayé:

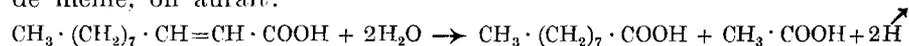
1^o de déplacer la double liaison de l'acide undécylénique par l'action isomérisante de la potasse caustique à chaud et

2^o la déshydratation de l'acide oxy-undécylélique, préparé à cet effet, en partant de l'acide bromo-undécylélique de $F = 35^{\circ}$.

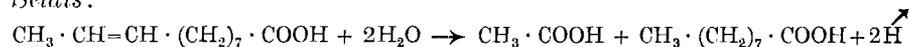
I. Action isomérisante de la potasse caustique sur l'acide undécylénique.

L'acide undécylénique ordinaire chauffé avec de la potasse caustique, se décompose, comme on le sait, en acides acétique et pélargonique; cette décomposition est accompagnée d'un assez fort dégagement d'hydrogène; il était donc indiqué d'arrêter une opération de ce genre au moment où cette décomposition commence à se produire, afin de pouvoir constater si celle-ci n'était pas précédée d'une isomérisation de la molécule permettant justement la formation facile des acides acétique et pélargonique.

Il est connu toutefois que l'action des alcalis à chaud sur les acides gras à liaison éthylénique, a la propriété de repousser celle-ci du côté du carboxyle¹⁾, de manière à donner des acides α , β , possédant la constitution propice à la production d'acide acétique et d'un autre acide monobasique, employant le restant de la molécule de l'acide non saturé de départ; si on admet que l'acide undécylénique se comporte de même, on aurait:



D'autre part cette décomposition en acides pélargonique et acétique peut tout aussi bien s'expliquer en partant de l'acide de *Krafft* et *Seldis*:



¹⁾ M. 38, 1 (1917); A. 283, 47, 269 (1894).

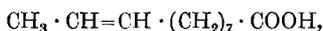
et en fait, dans ces essais sur l'acide undécylénique, c'est bien cet isomère qui a été trouvé.

Nous devons signaler ici, qu'après avoir exécuté ces essais, nous avons eu connaissance d'un travail de *Jegorow*¹⁾, sur le même sujet, mais qui présente certaines divergences dans ses résultats avec ceux que nous avons obtenus.

Dans les essais qui ont été faits, les proportions de potasse et le temps de chauffe ont passablement varié; la température atteinte a été généralement de 220—240°; un essai a été fait en chauffant pendant 20 heures, vers 215°, 100 gr. d'acide avec 700 gr. de potasse, en remuant constamment; toutefois le résultat de ces fusions semble avoir été toujours assez pareil, car l'acide obtenu fondait toujours entre —3° et 0°, c'est à dire beaucoup plus bas que l'acide de *Krafft* et *Seldis*.

En chauffant l'acide avec de la potasse et de l'alcool à 210°, pendant 3 heures, le produit résultant de cet essai fondait à 0° également.

Il s'agit cependant bien, en grande partie du moins, de l'acide iso-undécylénique:



car l'oxydation par l'ozone du produit préparé, soit par fusion potassique, soit par échauffement avec la potasse alcoolique, a fourni environ 70% d'acide azélaïque et 10—12% d'acide sébacique; en tenant compte des pertes de travail, on peut estimer les proportions d'acides iso-undécylénique et ordinaire à 80—85% et 15—20%.

L'*amide* de cet acide cristallisée dans le mélange benzène et éther de pétrole fond d'abord à 84—85°, puis après plusieurs recristallisations dans l'alcool dilué à 88° et enfin après beaucoup de recristallisations dans l'alcool concentré à 93—94°.

La phényluréthane de l'*alcool* préparé à partir de cet acide, fond à 58—59°, après une cristallisation et à 66—67° après plusieurs recristallisations dans l'alcool dilué; belles paillettes transparentes.

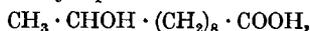
On a cherché à isoler l'acide de *Krafft* et *Seldis* du mélange d'acides obtenu par la fusion potassique modérée de l'acide undécylénique et on y est parvenu en cristallisant le sel de baryum complexe dans l'alcool d'environ 75°. Par refroidissement de sa solution alcoolique bouillante, le sel cristallise en paillettes nacrées; en le recristallisant plusieurs fois et en décomposant le sel ainsi purifié, par l'acide chlorhydrique étendu, on obtient un acide de Eb. = 166—167° sous 15 mm et de F = 18—19°, qui oxydé par l'ozone, fournit 82% en acide azélaïque; cet acide correspond donc bien à celui de *Krafft* et *Seldis*.

L'*alcool* qui a été préparé par réduction de l'éther méthylique de cet acide (éther méthylique: Eb._{14 mm} = 128—129°) bout à 130—131° sous 13 mm et sa phényluréthane se présente en superbes paillettes brillantes fondant à 67,5—68,5°.

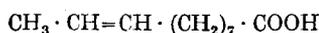
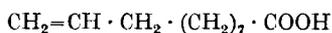
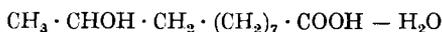
¹⁾ C. 1915, I, 934.

II. Déshydratation de l'acide oxy-undécyclique.

L'acide 2-oxy-11-undécyclique:



dont la préparation est décrite plus loin, peut par élimination d'une molécule d'eau, donner soit de l'acide undécyclénique ordinaire, soit de l'acide iso-undécyclénique; ce départ d'eau peut avoir lieu aussi en même temps dans les deux sens et fournir par conséquent un mélange de ces deux acides:



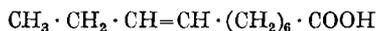
On a employé pour provoquer cette déshydratation l'action de l'acide β -naphthaline-sulfonique, recommandée récemment en pareil cas, par *Ad. Grün* et *W. Czerny*¹⁾.

En chauffant 50 gr. d'éther méthylique de l'acide oxy-undécyclique avec 1 gr. d'acide β -naphthaline-sulfonique, on remarque à partir de 120°, un dégagement et une distillation (7 gr. de liquide constitué par de l'alcool méthylique et de l'eau); vers 220°, le contenu du ballon devient tranquille et on distille alors le produit en faisant le vide; tout passe sauf l'acide sulfonique qui reste comme résidu. Les parties distillées, étant un peu acides, sont de nouveau éthérifiées par l'alcool méthylique, puis l'éther méthylique est distillé: 42 gr. Eb._{12 mm} = 125—126°.

Saponifié, cet éther donne l'acide: 37,5 gr. Eb._{12 mm} = 163—164°; F = —3 à —4°.

Le traitement de cet acide à l'ozone a donné sensiblement les mêmes résultats que l'acide isomérisé par la potasse caustique et il résulte de cette constatation que le produit de la déshydratation de l'acide oxy-undécyclique est aussi un mélange des acides undécyclénique et iso-undécyclénique, dans lequel prédomine ce dernier acide en assez forte proportion; on peut faire la même observation pour l'acide obtenu accessoirement dans la préparation de l'acide oxy-undécyclique, et qui a été également oxydé au moyen de l'ozone.

On peut être étonné, à juste titre, de voir ces mélanges d'acides undécyclénique et iso-undécyclénique fondre si bas; cette forte dépression du point de fusion pourrait éventuellement s'expliquer pour le mélange obtenu par fusion potassique, par la présence d'un troisième isomère:



dont *Jegorow* croit la présence probable dans le produit qu'il a préparé, mais par contre cette explication est inadmissible pour les mélanges fournis par déshydratation de l'acide oxy-undécyclique ou par l'action de l'acétate de potassium sur l'acide bromo-undécyclique.

¹⁾ B. 59, 54 (1926).

D'autre part, cet abaissement anormal de la température de fusion pourrait aussi être attribué à la présence de deux alloisomères de l'acide iso-undécylénique.

Dans l'idée d'éclaircir ce point, on a préparé l'acide de *Krafft* et *Seldis*, d'après la méthode indiquée par ces auteurs et fait des mélanges de cet acide avec l'acide undécylénique ordinaire.

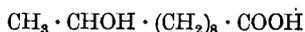
Il résulte de ces essais qu'aucun de ces mélanges ne fond si bas et que le point de fusion le plus bas qu'on peut atteindre est de + 5,5 à + 6°, correspondant à un mélange de 40% d'acide undécylénique et 60% d'acide iso-undécylénique; un mélange de 20% du premier de ces acides et de 80% du deuxième, fond à + 11,5—12°; ces proportions correspondent à peu près à celles des mélanges obtenus par isomérisation de l'acide undécylénique au moyen de la potasse ou par déshydratation de l'acide oxy-undécylénique et il y a donc lieu de croire que les dits mélanges contiennent outre l'acide undécylénique et l'acide de *K.* et *S.*, un alloisomère de ce dernier.

L'acide de *K.* et *S.* employé avait les propriétés suivantes: Eb._{14 mm} = 166—167°; F = 18—18,5°.

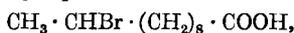
Son *amide* fondait à 97—98° et après plusieurs recristallisations dans le benzène puis dans l'alcool dilué, à 98—99°; longues et très fines aiguilles blanches.

L'*alcool* préparé par réduction de l'éther méthylique (éther méthylique: Eb._{12 mm} = 126—127°; D₁₅ = 0,894) passe à 133—134° sous 14 mm et fond de + 5 à + 6°; la phényluréthane de cet alcool se sépare presque complètement à la première cristallisation, en paillettes blanches brillantes de F = 66,5—67,5°, et recristallisée dans l'alcool, elle fond finalement à 67—68°.

Préparation de l'acide 2-oxy-11-undécylénique:



L'acide bromo-undécylénique de F = 36°:



nécessaire à ces essais a été préparé en introduisant de l'acide bromhydrique gazeux dans un mélange de 100 gr. d'acide undécylénique et de 50 gr. d'acide acétique, refroidi avec de la glace tant qu'il reste liquide; on laisse reposer le tout pendant la nuit puis on le verse sur de la glace; l'acide se prend en grumeaux qui sont filtrés et lavés avec de l'eau glacée; on reprend le produit avec 80 gr. d'éther de pétrole, sèche cette solution et fait cristalliser l'acide en refroidissant énergiquement: rendement = 80 gr. d'acide bromé fondant à 35—36°.

Ether méthylique: Eb._{8 mm} = 158—159°; D₁₅ = 1,147.

„ éthylique: Eb._{8 mm} = 165,5—167°; D₁₅ = 1,120.

*Walker et Lumsden*¹⁾ en voulant préparer l'acide oxy-undécyclique en traitant le sel de sodium de cet acide bromo-undécyclique par l'oxyde d'argent à la température ordinaire, n'ont obtenu qu'un produit liquide non saturé, se solidifiant partiellement après un long repos et consistant, d'après l'analyse, en acide undécyclénique impur.

Si on chauffe pendant 20 heures à l'ébullition, un mélange de 330 gr. d'éther méthylique de l'acide bromo-undécyclique $F = 36^{\circ}$, 200 gr. d'acétate de potassium et 200 gr. d'acide acétique, il y a production d'un mélange du produit acétylé de l'éther méthylique de l'acide oxy-undécyclique et de l'éther méthylique d'un acide undécyclénique en grande partie iso.

On peut assez bien séparer ces deux corps, par distillation de ce mélange d'abord débarrassé de l'acide acétique et lavé au carbonate de sodium en solution:

10 mm	140—160°	73 gr.	éther undécyclénique
4 mm	140—145°	161 gr.	éther acétylé

Les 73 gr. saponifiés donnent 50 gr. d'acide undécyclénique passant surtout vers 160° sous 10 mm et fondant à $+ 2^{\circ}$.

L'éther acétylé distille vers 178° sous 15 mm; $D_{15} = 0,960$; cet éther saponifié et l'acide mis en liberté à froid, en présence d'éther ordinaire, on obtient, après avoir chassé le solvant dans le vide, 110 gr. d'acide oxy-undécyclique sous forme de cristaux fondant à $48—49^{\circ}$, qui recristallisés dans l'éther de pétrole donnent 107 gr. de $F = 49^{\circ}$; une recristallisation dans l'eau bouillante fournit de jolies paillettes blanches brillantes de $F = 49,5^{\circ}$.

0,1463 gr. subst. ont donné 0,3512 gr. CO_2 et 0,1469 gr. H_2O

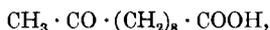
$C_{11}H_{20}O_3$	Calculé C 65,35	H 10,90%
Trouvé „	65,47	„ 11,15%

*Grün et Wirth*²⁾ signalent un acide oxy-undécyclique fondant vers $49—50^{\circ}$, isomère de celui-ci; c'est l'acide γ -oxy-undécyclique:



Ether méthylique: Préparé en laissant 2 jours à froid, un mélange de l'acide, d'alcool méthylique et d'un peu d'acide sulfurique; Eb. $8\text{ mm} = 152^{\circ}$; $F = 21,5^{\circ}$.

Oxydation. En oxydant cet acide par l'acide chromique, en solution acétique, il y a production, avec un très bon rendement, d'un acide cétonique:



qui cristallisé dans l'eau bouillante fournit de beaux cristaux disposés en arborescences et de $F = 59—59,6^{\circ}$.

0,1420 gr. subst. ont donné 0,3418 gr. CO_2 et 0,1300 gr. H_2O

$C_{11}H_{20}O_3$	Calculé C 66,00	H 10,00%
Trouvé „	65,65	„ 10,17%

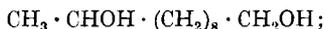
¹⁾ Soc. **79**, 1191 (1901).

²⁾ B. **55**, 2218 (1922).

Cet acide cétonique est identique à celui qui se produit par l'oxydation de l'undécane-2,11-diol.

Sa semicarbazone cristallise facilement dans l'alcool méthylique et fond à 134—135°.

Réduction. La réduction de l'acide oxy-undécylique par la méthode de *Bouveault*, fournit le glycol déjà décrit:



on a réduit 30 gr. d'éther méthylique par 25 gr. de sodium et 250 gr. d'alcool absolu et obtenu ainsi 13 gr. de glycol passant à 179—180°, sous 15 mm; l'undécane-2,11-diol préparé de cette manière est cristallisé mais se met également en huile par refroidissement de ses solutions dans l'alcool étendu et dans le benzène, comme le fait le glycol préparé à partir du bromure d'addition de l'alcool undécylénique ou du dibromure dérivant de cet alcool. Après plusieurs recristallisations dans l'alcool dilué, ce glycol fond à 48—48,5°.

Laboratoire de la maison

Chuit, Naef & Cie, M. Naef & Cie successeurs, à Genève.

Oxydationen mit Fluor VI¹⁾. Darstellung von Kobaltisulfat

von Fr. Fichter und Herbert Wolfmann.

(23. VIII. 26.)

Nachdem wir durch die Einwirkung von gasförmigem Fluor auf Salze der Schwefelsäure und Essigsäure aus den Anionen die Oxydationsprodukte erhalten hatten, welche sonst nur die Platinanode liefert, interessierte es uns, auch die Oxydation von Kationen zu untersuchen, und wir wählten hiefür als erstes Beispiel Kobaltosalze. Denn die zuerst von *H. Marshall*²⁾ an der Platinanode bewirkte Umwandlung einer schwefelsäurereichen Lösung von Kobaltisulfat in das unbeständige Kobaltisulfat hat bisher als eine auf rein chemischem Weg nicht erreichbare³⁾ Glanzleistung der elektrochemischen Oxydationsmethode gegolten.

¹⁾ I: *Helv.* **6**, 640 (1923); II: *Helv.* **9**, 467 (1926); III: *Helv.* **9**, 521 (1926); IV: *Helv.* **9**, 602 (1926); V: *Helv.* **9**, 692 (1926); vergl. auch die zusammenfassenden Darlegungen *Chem. Weekblad* **23**, 302 (1926), und *J. chim. phys.* **23**, 481 (1926).

²⁾ *Soc.* **59**, 760 (1891); vergl. dazu auch die analoge Darstellung von $\text{K}_3[\text{Co}^{\text{III}}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] + 3\text{H}_2\text{O}$, *Fr. Kehrman*, *B.* **24**, 2342 (1891); die von CoF_3 , *Barbieri* und *Calzolari*, *Atti. acad. Lincei* [5] **14**, I. 464 (1905).

³⁾ Vgl. *Erich Müller*, elektrochemisches Praktikum, 4te Auflage, S. 211: „zumal ein anderer Weg zur Herstellung dieser Verbindung nicht besteht.“

1. Darstellung von Kobaltisulfat mit Fluor.

Präparatives: Es hat sich gezeigt, dass — genau wie bei der elektrochemischen Darstellung — die zur Bildung von Kobaltisulfat und zur Verhinderung seiner Hydrolyse notwendige Schwefelsäure am besten von Anfang an in grossem Überschuss und in ziemlich konzentrierter (8-n.) Lösung angewandt wird. Doch entsteht dabei die Schwierigkeit, dass sich das Ausgangsmaterial, Kobaltosulfat-heptahydrat, in starker Schwefelsäure nur schwer auflöst.

Wählt man die bei der elektrolytischen Darstellung übliche Konzentration von 24 gr $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ in 75 cm³ 8-n. Schwefelsäure, so muss man zur völligen Lösung erwärmen und es besteht dann die Gefahr, dass während der vor der Fluorbehandlung unumgänglich nötigen Abkühlung Kobaltosulfat auskrystallisiert, das im Endprodukt verbleibt. Wir arbeiteten darum meist mit schwächeren Lösungen (24 gr $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ auf 125 oder 150 cm³ 8-n. Schwefelsäure).

Ein passendes Volumen (50—80 cm³) einer derartigen Lösung kam in einen geräumigen Platintiegel und wurde von aussen mit Eis gekühlt. In diese Lösung tauchte das aus Platin hergestellte, 5 mm weite Ende des kupfernen Fluorzuleitungsrohres¹⁾; damit dieses Rohr nicht die Wärme des Fluorapparates in die zu fluorierende Lösung leitet, ist es auf eine genügende Länge durch eine darumgewickelte, wasserdurchflossene Bleischlange gekühlt. Die Kobaltsalzlösung wird während der Fluorierung durch einen kleinen mechanisch angetriebenen Platinspatel gerührt, zur Erzielung gleichmässiger Reaktion und gleichmässiger Kühlung.

Schon nach einer Stunde hat die rote Farbe der Lösung vollkommen nach dem charakteristischen Dunkelblaugrün des Kobaltisulfats umgeschlagen, und nach einer weiteren halben Stunde beginnt die (durch stärkere Eis-Kochsalzkühlung) zu befördernde Krystallisation; oft verstopft der dicke blaugrüne Krystallbrei das Einleitungsrohr. Die Krystalle möchten wir als blaugrüne, dünne, glänzende Blättchen beschreiben²⁾; *Marshall* nennt sie dünne blaue Nadeln, *H. Moissan*³⁾ spricht von einem feinen krystallinischen hellblauen Pulver. Zur Vollendung der Oxydation wurde 3—5 Stunden lang fluoriert.

Zum Absaugen des Kobaltisulfats, dessen Mutterlauge ausser der überschüssigen Schwefelsäure auch Flussäure enthält, eignen sich am besten Filtertiegel aus gesintertem Aluminiumoxyd, „Alundum“⁴⁾, das von Fluorwasserstoff nicht merklich angegriffen wird; die noch feuchten Krystalle wurden auf eine poröse Alundumschale zum Trocknen aufgestrichen.

¹⁾ Fluorapparat nach *Argo*, *Mathers*, *Humiston* und *Anderson*, bzw. *F. Meyer* und *W. Sandow*, mit einigen Verbesserungen, vgl. *Helv.* **9**, 468 (1926).

²⁾ *Erich Müller* beschreibt sie als grüne Blättchen.

³⁾ *Traité de chimie minérale* IV, 184.

⁴⁾ *Norton Company*, Worcester (Mass.).

Qualitatives Verhalten des Kobaltisulfats: Das Salz erwies sich als frei von Fluoriden, Fluorsulfonaten und Persulfaten, und zeigte folgendes Verhalten:

- Verd. H_2SO_4 : in der Kälte mit grüner Farbe löslich; warm Zersetzung;
- konz. H_2SO_4 : löslich mit rotbrauner Farbe;
- verd. HNO_3 : sofortige Zersetzung;
- konz. HNO_3 : löslich mit grüner Farbe; warm Rotfärbung;
- NaOH: schwarzer Niederschlag;
- HCl: löslich unter Blaufärbung und Chlorentwicklung;
- KJ-Lösung: sofortige Jodabscheidung;
- H_2O : eiskalt rasche, warm augenblickliche Zersetzung;
- Eisessig: etwas löslich mit grüner Farbe;
- Glycerin: löslich mit rosenroter Farbe;
- Alkohol, Äther, Schwefelkohlenstoff: bewirken augenblickliche Zersetzung unter Rotfärbung.

Alle diese, zum grössten Teil von *H. Marshall* angegebenen Reaktionen liessen sich mit unserm Kobaltisulfat leicht erzielen. Das Präparat ist ausserordentlich unbeständig, doch bleibt die blaugrüne Farbe lange erhalten, auch wenn der Oxydationswert schon stark abgenommen hat. Je gründlicher das Kobaltisulfat gereinigt wird, desto leichter zersetzt es sich. Ein zur Entfernung der anhaftenden Schwefelsäure mit Eisessig gewaschenes und dann auf Tonteller getrocknetes Präparat zerfiel gelegentlich nach kurzer Zeit sozusagen unter der Hand explosionsartig, besonders bei Berührung mit einem Platinspatel.

Quantitative Analysen: Wir bestimmten zuerst jodometrisch den Oxydationswert, dann wurde die saure Lösung zur Vertreibung des Jodwasserstoffs eingedampft und der Rückstand mit konzentriertem Ammoniak aufgenommen, zur elektrolytischen Fällung des Kobaltions. Das Sulfation wurde wie üblich mit Bariumchlorid gefällt.

(B. 1)¹⁾ 0,7390 gr Subst. verbrauchten 15,13 cm³ 0,1-n. $Na_2S_2O_3$ und gaben 0,1053 gr Co. — 0,7480 gr Subst. gaben 0,7162 gr $BaSO_4$.

(H)²⁾ 0,3875 gr Subst. verbrauchten 7,29 cm³ 0,1-n. $Na_2S_2O_3$ und gaben 0,0610 gr Co. — 0,4668 gr Subst. gaben 0,4380 gr $BaSO_4$.

Verhältnisse:

$Co_2(SO_4)_3 \cdot 18 H_2O$	Ber.	Co 16,15	O 2,19	SO_4 39,45	$2 Co : 1 O : 3 SO_4$
	Gef. (B. 1)	,, 14,24	,, 1,64	,, 39,87	2,35 : 1 : 4,04
	(H)	,, 15,75	,, 1,92	,, 38,60	2,22 : 1 : 3,35

Zur Beurteilung der Zusammensetzung des Präparates sind die Verhältniszahlen wichtiger als die prozentualen Werte, denn letztere werden durch anhaftende Lösung (Wasser, Schwefelsäure usw.) verschoben. Bei der grossen Unbeständigkeit des Präparates ist es wohl ausgeschlossen, ein vollkommen einwandfreies, genau der *Marshall*'schen Formel entsprechendes Salz zur Analyse zu bringen. Darum

¹⁾ Wir führen von etwa 12 Analysen (vgl. *Herbert Wolfmann*, Diss. Basel 1926) nur 2 an. Versuch B. 1: 24 gr $CoSO_4 \cdot 7 H_2O$ in 125 cm³ 8-n. H_2SO_4 . Eiskühlung. Trocknung auf Alundum.

²⁾ 24 gr $CoSO_4 \cdot 7 H_2O$ in 150 cm³ 8-n. H_2SO_4 . Eiskühlung. Waschen mit Eisessig. Trocknen auf Tonteller.

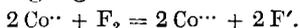
kritisiert auch *H. Moissan*¹⁾ jene Formel mit den Worten: „Le sulfate cobaltique ne présente jamais une composition rigoureuse, et l'on ne saurait dire au juste, si les 18 molécules d'eau qui lui sont attribuées ne doivent pas se réduire à 16, ainsi que *Delacharlonny* l'a montré pour le sulfate d'aluminium cristallisé“.

2. Darstellung von Kobaltfluorid mit Fluor.

Eine Lösung von Kobaltocarbonat in 30-proz. Flussäure mit einem Gehalt von 0,681 gr Co⁺⁺ in 10 cm³ (1,15-molar) wurde unter Kühlung mit Fluorgas behandelt, und der Verlauf der Oxydation jodometrisch verfolgt. In diesem Falle gelingt es aber nur schwer, hohe Gehalte an Kobaltisalz zu erzielen; es scheint, dass die Bildung von Wasserstoffperoxyd²⁾ durch Rückreduktion abträglich wirkt. Erhöht man die Konzentration der Flussäure, so kommt es leicht zur Abscheidung des schwerlöslichen sauren Fluorids CoF₂ · 5HF · 6H₂O. Nur bei einem Versuch, mit bloss 5 cm³ Lösung, wo offenbar die Flussäurekonzentration durch die grosse einwirkende Fluormenge genügend gesteigert wurde, gelang es, die Oxydation in 8 Stunden so weit zu treiben, dass über 60% des vorhandenen Kobaltsalzes in Kobaltfluorid verwandelt wurden, was sich äusserlich durch Grünfärbung der Lösung und Abscheidung einer chromgrünen Haut³⁾ an der Tigelwand zu erkennen gab.

3. Theoretisches.

Man kann die Oxydation von Kobalto-ion zu Kobalti-ion durch Fluor als reinen Ionenvorgang formulieren nach



Allein die Tatsache, dass die Reaktion in schwefelsaurer Lösung so viel glatter verläuft als z. B. in flussaurer, mahnt zur Vorsicht. Man muss auch die Möglichkeit berücksichtigen, dass in der schwefelsauren Lösung eine sekundäre Oxydation eintritt, indem zuerst aus Schwefelsäure und Fluor ein sauerstoffreicheres, unbeständiges Oxydationsmittel gebildet wird⁴⁾, das seinerseits die Umwandlung von Kobaltosulfat in Kobaltisulfat bewirken könnte. Die letztere wäre dann als eigentliche, durch Sauerstoff bezw. ein sauerstoffabgebendes Mittel bedingte Oxydation zu formulieren:



Nur umfassende Versuche mit Salzen anderer Kationen und anderer Anionen können hier Klärung bringen; sie sind im Gang.

Basel, Anstalt f. Anorganische Chemie, August 1926.

¹⁾ loc. cit.

²⁾ Eine solche tritt bei Gegenwart von H₂SO₄ nicht ein, deshalb verläuft dort die Oxydation viel glatter.

³⁾ Entsprechend der Beschreibung von *Barbieri* und *Calzolari*, loc. cit.

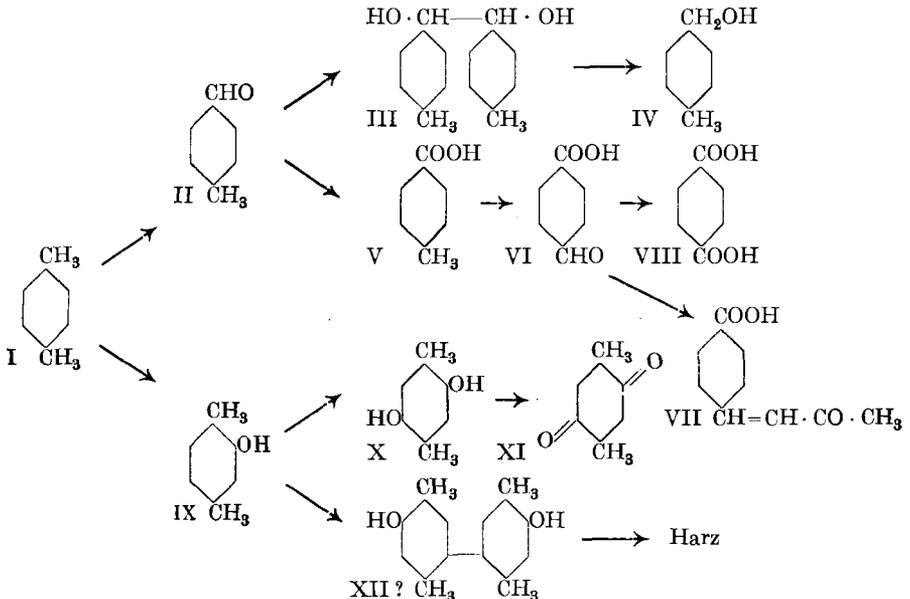
⁴⁾ Z. B. das „V. O.“ von *Fichter und Humpert*, Helv. **9**, 605 (1926).

Die elektrochemische Oxydation der Benzolhomologen III ¹⁾. p-Xylol

von **Fr. Fichter** und **Max Rinderspacher**.

(23. X. 26.)

H. D. Law und F. M. Perkin²⁾ erhielten aus p-Xylol an Platinanoden bei Gegenwart von Aceton und verdünnter Schwefelsäure p-Toluylaldehyd mit 25—35% Ausbeute. Während sich diese Forscher ausschliesslich um das Schicksal der Seitenkette bekümmerten, wiesen Fr. Fichter und Robert Stocker³⁾ nach, dass auch der Benzolkern in Mitleidenschaft gezogen wird, indem eine Suspension von p-Xylol in wässriger Schwefelsäure (ohne Diaphragma) an Bleidioxidanoden neben dem Aldehyd p-Xylohydrochinon ergab; ausserdem wurde ein indifferentes Produkt vom Smp. 160—161° erhalten, das — vorbehaltlich einer neuen Untersuchung — als Tetramethyl-diphenylendioxyd angesehen wurde. Fr. Fichter und G. Grisard⁴⁾ prüften im Zusammenhang mit der recht glatt verlaufenden Oxydation des p-Tolunitrils zur p-Cyanbenzoesäure auch den Einfluss der p-ständigen Methylgruppe auf die Oxydation der Seitenkette am p-Xylol, und isolierten als neues Produkt in 60° warmer verdünnter Schwefelsäure an Bleidioxidanoden p-Toluylsäure in einer Stoffausbeute von 6,45%, neben 25,94% p-Toluylaldehyd. Wir haben diese verschiedenen Untersuchungen revidiert, ergänzt und zu einem vorläufigen Abschluss gebracht, so dass sich nun folgendes Oxydationsschema aufstellen lässt:



¹⁾ I. Mitt. Helv. **8**, 74 (1925); II. Mitt. Helv. **8**, 285 (1925).

²⁾ Soc. **91**, 258 (1907); vgl. auch Faraday **1**, 31 (1904).

³⁾ B. **47**, 2009 (1914).

⁴⁾ Helv. **4**, 935 (1921).

1. *p*-Hydro-toluoin (III).

Wir beginnen mit dem indifferenten Stoff vom Smp. 161°, denn die seinerzeit veröffentlichte Auffassung ist falsch und bedarf der Richtigstellung. Der Körper entsteht nur bei Elektrolysen ohne Diaphragma und auch dann nur in geringer Ausbeute, und erwies sich bei genauerem Zusehen als ein Reduktionsprodukt, nämlich das *p*-Hydro-toluoin vom Smp. 161—162°, das *H. D. Law*¹⁾ durch elektrolytische Reduktion von *p*-Toluylaldehyd neben dem isomeren Iso-*p*-hydrotoluoin vom Smp. 126—127° erhalten hat. Bei unserer Versuchsanordnung entsteht dieses Pinakon nur nebenher, das leichter lösliche Isomere und das letzte Reduktionsprodukt *p*-Toluylalkohol (IV) konnten nicht gefasst werden.

Die früheren Analysen mit ihren etwas zu hohen Kohlenstoffwerten sind zu ersetzen durch folgende:

0,1961 gr Subst.	gaben 0,5696 gr CO ₂	und 0,1292 gr H ₂ O
0,1393 gr Subst.	gaben 0,4042 gr CO ₂	und 0,0915 gr H ₂ O
C ₁₆ H ₁₆ O ₂ ²⁾	Ber. C 79,29	H 7,49 %
	Gef. „ 79,22; 79,14	„ 7,32; 7,35%

Ein zur Kontrolle angestellter Reduktionsversuch mit 15 gr *p*-Toluylaldehyd, in 100 cm³ 2-n. Schwefelsäure suspendiert, ergab an einer Bleikathode mit 0,05 Amp./cm² Stromdichte etwa 70% *p*-Hydro-toluoin, Smp. 162°, 10% Iso-*p*-hydro-toluoin, Smp. 127°, und neben unverändertem Aldehyd auch etwas *p*-Toluylalkohol, Smp. 59°.

Um keine weiteren Störungen durch derartige Reduktionsprodukte zu erleiden, haben wir in der Folge stets mit Diaphragma gearbeitet.

2. *Oxydation des p*-Xylols in wässrig-schwefelsaurer Emulsion.

Ausser *p*-Toluylaldehyd (II) und *p*-Toluylsäure (V) fanden wir noch Terephthalsäure (VIII) als Produkt des Angriffs der Seitenkette, sowie *p*-Xylenol (IX), *p*-Xylohydrochinon (X), *p*-Xylochinon (XI) und ein nicht in reinem Zustand gewonnenes Di-*p*-xylenol (XII) als Produkt des Angriffs im Kern.

Eine innige Emulsion von 53 gr (= 0,5 Mol.) *p*-Xylol in 400 cm³ 0,5-n. Schwefelsäure wurde im innen voroxydierten Bleitopf³⁾ mit Rückflusskühler mit 0,02 Amp./cm² anodischer Stromdichte oxydiert, während ein elektrisch geheiztes Wasserbad eine Temperatur von 70° aufrecht erhielt. Die Bleikathode steckt in einer kleinen Tonzelle mit stärkerer Schwefelsäure und rotiert mit dieser zusammen.

Der braun gefärbte Elektrolyt wird vom unveränderten *p*-Xylol getrennt und von Terephthalsäure und etwas Bleisulfat abfiltriert. Die Terephthalsäure wird durch Sublimation im Vakuum gereinigt und als Dimethylester vom Smp. 140° charakterisiert.

¹⁾ Soc. **91**, 750 (1907); vgl. auch die Synthese von *H. Wren* und *G. J. Still*, Soc. **103**, 1773 (1913).

²⁾ Die 1914 ausgeführte Bestimmung des Molekulargewichtes ergab 242,2, in bester Übereinstimmung mit der Formel C₁₆H₁₆O₂ = 242,14.

³⁾ *Fr. Fichter* und *Jacques Meyer*, Helv. **8**, 75 (1925).

Das Filtrat wird mit Schwefeldioxyd übersättigt, um das p-Xylochinon zu reduzieren, und mit Wasserdampf destilliert, wobei p-Xylol und p-Toluylaldehyd rasch, p-Toluylsäure und p-Xylenol langsam übergehen, während unter der wässrigen Lösung eine harzartige, amorphe Masse zurückbleibt. Diese Masse ist in Alkali löslich und vermutlich ein Di-p-xylenol oder ein Gemisch isomerer Di-xylenole mit höher molekularen Produkten, aber es ist uns weder gelungen, diese Masse durch Destillation im Vakuum, wobei jedesmal ein Teil verkohlt, zu reinigen, noch konnten wir auf rein chemischem Wege durch Oxydation von p-Xylenol mit Ferri-ammonsulfat ein krystallisiertes Di-p-xylenol herstellen. Die noch ungenügend aufgeklärte Di-xylenolbildung beansprucht den Hauptteil des p-Xylols.

Bei den Versuchen ohne Diaphragma findet man das p-Hydrotoluoin beim Auflösen des Di-xylenolharzes in Natronlauge.

Das Destillat wird mit Äther extrahiert, und der ätherischen Lösung zuerst mit Bisulfit der Aldehyd und dann mit Natronlauge die sauren Bestandteile entzogen. Die alkalische Lösung gibt beim Sättigen mit Kohlendioxyd einen geringen öligen Niederschlag von p-Xylenol, der mit Brom das von *O. Jacobsen*¹⁾ beschriebene *Tribrom-p-xylenol*, gelbliche Nadeln vom Smp. 175°, ergab.

Die vom p-Xylenol befreite Bicarbonatlösung liess beim Ansäuern mit Salzsäure p-Toluylsäure vom Smp. 177° ausfallen.

Nach Entfernung aller flüchtigen Stoffe und nach dem Abfiltrieren des Di-xylenolharzes hinterbleibt eine wässrige Lösung, welche p-Xylohydrochinon enthält; es wird mit Äther herausgeholt, aus Toluol umkrystallisiert, schmilzt bei 212° und gibt mit Ferrichlorid behandelt p-Xylochinon vom Smp. 126°.

Ausbeutetabelle.

Strom- menge Amp- Stunden	p-Xylol verbr.		p-Toluyl- aldehyd		p-Toluyl- säure		Terephtal- säure		p-Xylenol		Di- xylenol		p-Xylo- chinon	
	gr	%	gr	%	gr	%	gr	%	gr	%	gr	%	gr	%
13	5	1,5	26,5	0,3	4,7	Spur		Spur		2,5	44,1	0,6	9,4	
27	11	3,1	24,8	0,7	4,9	0,1	0,6	0,1	0,8	5,5	44,3	1,0	7,1	
40	17	3,4	17,6	1,0	4,5	0,2	0,7	0,1	0,5	6,0	31,2	1,0	4,6	
60	25	3,0	10,6	1,0	3,1	0,4	1,0	—	—	10,0	35,3	1,2	3,7	

3. Oxydation von Aceton in schwefelsaurer Lösung.

Wie längst bekannt, mildert der Zusatz von Aceton die Oxydationswirkung des anodischen Sauerstoffs auf organische Körper. Dies geschieht einerseits deshalb, weil das Oxydationsgut durch das Aceton löslicher geworden und seine Konzentration vergrössert ist. Andererseits aber kann das Aceton chemisch eingreifen, sich mit den Produkten

¹⁾ B. 10, 17 (1878).

der Oxydation kondensieren und sie so vor weiterer Zerstörung schützen, wovon wir ein typisches Beispiel beschreiben werden. Drittens aber ist ein Umstand massgebend, der bisher zu wenig beachtet wurde: Aceton wird nämlich selbst oxydiert, und depolarisiert dadurch die Anode wirksam. Diese Tatsache wird durch folgenden Versuch belegt:

Ein Gemisch von 50 cm³ Aceton und 50 cm³ 2-n. Schwefelsäure gab an einer Bleidioxydanode mit 0,01 Amp./cm² bei 20° in 11,6 Amp.-Stdn. 1,667 gr Essigsäure, die mit Wasserdampf glatt überging und sich qualitativ sicher identifizieren liess. Auf Grund der Gleichung



berechnet sich die Stromausbeute zu 52%.

4. Oxydation des p-Xylols in Aceton-Schwefelsäure.

26,5 gr p-Xylol (= 0,25 Mol.), 100 cm³ 2-n. Schwefelsäure und 125 cm³ Aceton wurden, in Anlehnung an die Angaben von *H. D. Law* und *F. M. Perkin*, an der Platindrahtnetzanode mit 0,02 Amp./cm² Stromdichte bei ca. 18°, unter Anwendung von 26,8 Amp.-Stdn. (= 4 Farad/Mol.) unter lebhaftem Rühren oxydiert, wobei ein Tondiaphragma die Bleikathode umschloss und mit ihr rotierte.

Nach beendeter Elektrolyse wird das Flüssigkeitsgemenge mit Wasserdampf destilliert, wobei Aceton, p-Toluylaldehyd und unverändertes p-Xylol übergehen.

Die mit Wasserdampf nicht flüchtigen Stoffe werden teilweise als spröde Harzmassen abfiltriert, teilweise mit Äther extrahiert, und zusammen im Vakuum sublimiert. Dabei setzen sich gelblich-weiße Nadelchen vom Smp. 143—145° an, es ist dies die *ω*-Acetyl-styrol-p-carbonsäure¹⁾ (VII).

4,770 mgr Subst. gaben 12,18 mgr CO₂ und 2,279 mgr H₂O

0,1482 gr Subst. gaben 0,3787 gr CO₂ und 0,0675 gr H₂O

C₁₁H₁₀O₃ Ber. C 69,44 H 5,30%

Gef. „ 69,64; 69,71 „ 5,37; 5,10%

Die *ω*-Acetyl-styrol-p-carbonsäure ist in Wasser und Äther schwer löslich, leicht löslich dagegen in Alkohol, Aceton und Eisessig. Sie rötet blaues Lackmuspapier, entfärbt Permanganat in soda-alkalischer Lösung sofort, und löst sich in Alkali mit gelber, in konz. Schwefelsäure mit rotbrauner Farbe.

Die Natur dieses Kondensationsproduktes wurde eindeutig bewiesen durch eine Synthese aus 1 gr Terephtal-aldehydsäure²⁾ (VI), 0,85 gr Aceton, 75 cm³ Wasser und 3 cm³ 10-proz. Natronlauge; der nach 24-stündigem Stehen beim Ansäuern erhaltene gelbe Niederschlag wird durch Extraktion mit Chloroform von unveränderter Aldehydsäure befreit und durch Sublimation im Vakuum gereinigt. Das Produkt schmolz bei 144° und erwies sich in jeder Beziehung als identisch mit dem elektrochemisch erhaltenen.

¹⁾ Nomenklatur in Anlehnung an *H. Simonis* B. **45**, 1586 (1912), der die sehr ähnliche isomere m-Verbindung untersucht hat.

²⁾ Vgl. ausser *Simonis*, loc. cit., auch *W. Löw*, A. **231**, 362 (1885); *R. Wegscheider* und *H. Suida*, M. **33**, 999 (1912).

Das Bariumsalz der ω -Acetyl-styrol-p-carbonsäure bildet leicht lösliche, gelblich gefärbte Blättchen, die bei 100° kein Krystallwasser verloren.

0,1210 gr Substanz gaben 0,0543 gr BaSO₄
(C₁₁H₉O₃)₂Ba Ber. Ba 26,65%
Gef. „ 26,41%

Die ω -Acetyl-styrol-p-carbonsäure entsteht im Verlauf der Elektrolyse dadurch, dass die als normale Oxydationsstufe zwischen Toluylsäure (V) und Terephtalsäure (VIII) sich einreihende Terephtalaldehydsäure (VI) mit Aceton zusammentritt, wodurch sie der weiteren Oxydation entgeht.

Die Ausbeuten eines derartigen Elektro-oxydationsversuchs sind: p-Xylol angewandt 26,5 gr, verbraucht 22 gr; p-Toluylaldehyd 7,5 gr (30,1%); ω -Acetyl-styrol-p-carbonsäure 0,1 gr; Terephtalsäure Spuren; Di-xylenolharz (vermutlich auch Kondensationsprodukte mit Aceton enthaltend) 8 gr.

5. Oxydation von p-Xylenol.

p-Xylenol, dargestellt aus p-Xylol über die Sulfosäure nach O. Jacobsen¹⁾, gibt in 2-n. Schwefelsäure emulgiert an Bleidioxydanoden bis zu 88% Di-xylenolgemisch neben 8,9% p-Xylochinon. Aus dem so gewonnenen Di-xylenolharz liess sich ebensowenig ein reiner krystallisierter Stoff isolieren wie aus den mit p-Xylol erhaltenen Produkten.

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, Oktober 1926.

Bei der Redaktion eingelaufene Bücher:

Livres reçus par la Rédaction:

Lehrbuch der physikalischen Chemie, von Prof. Dr. John Eggert, Verlag von S. Hirzel, Leipzig 1926.

Analysis of dental gold alloys, by William H. Swanger. Scientific papers of the Bureau of Standards, No. 532. Government Printing Office, Washington 1926. 10 cents.

Traité général de la fabrication des colles, par Maurice de Keghel, Gauthier-Villars & Cie., Paris 1926.

ERRATA.

Helv. 9, 874 (Mémoire F. Kehrman et Pierre Borgeaud), ligne 2 et 1 d'en bas, remplacer „de cette base“ par „du diméthyl-amino-o-aminophénol“.

Helv. 9, 875, en haut, remplacer tous les „éthyles, C₂H₅“ dans les formules par des „méthyles, CH₃“.

Helv. 9, 877, ligne 13 d'en haut, intercaler, entre les mots „trompe“ et „lavé“, les mots „le précipité“.

¹⁾ B. 10, 1009 (1877); 11, 17 (1878).

Liste bibliographique
des travaux de chimie faits en Suisse
1926

Juin.

153. *Adler (Max)*. Elektrochemische Oxydation von im Kern chlorierten aromatischen Kohlenwasserstoffen und Carbonsäuren. Diss. Basel (Prof. Fichter).
154. *Barth (Ferdinand)*. Recherches sur l'oxydation catalytique et la pyrogénéation de la tétraline, de la décaline, de la pyridine et du furfuro. Thèse. Genève (Prof. Briner).
155. *Biedermann (H.)*. Recherches sur la compression et la décomposition de l'oxyde d'azote. Thèse. Genève (Prof. Briner).
156. *Brunner (Friedrich)*. Untersuchungen über Carbazinfarbstoffe. Diss. Lausanne (Prof. Kehrman).
157. *Bulliard (Paul)*. Contribution à l'étude de l'acide 2,3',4'-benzophénone-tricarbonique et de quelques benzophénones halogénées. Thèse. Fribourg (Prof. de Diesbach).
158. *Ephraïm (Fritz)*. Über die Ammoniakate von Metallsulfaten. Bern. Anorg. Lab. der Univ. — B. **59**, 1219.
159. *Fichter (Fr.)*. Nouveaux aspects de l'oxydation électrochimique des corps organiques. Bâle. — J. chim. phys. **23**, 481.
160. *Frey (Karl)*. Über die Konstitution der Polysaccharide. Prom.-Arbeit T. H. Zürich (Prof. Staudinger).
161. *Gassmann (Th.)*. Leitfaden für die qualitative und quantitative chemische Analyse von Knochen und Zähnen nebst einer Anleitung zur Bestimmung des Selens in der Milch, im Blute und im Harn. Zürich und Vevey-Corseaux.
162. *Geiger (E.)*. Über die Konstitution der Hochpolymeren. Zürich. — Gummi-Zeitung **40**, 2143.
163. *Gerber (Viktor)*. Über die Bedeutung der spezifischen elektrischen Leitfähigkeit der Milch und ein neues, praktisches Verfahren zu deren Bestimmung. Zürich. Lab. der vereinigten Züricher Molkereien. — Zeitschr. Unters. Lebensmittel **51**, 336.
164. *Gonset (Richard P.)*. Sur la formation de l'acide trisulfonique 3,6,8 de l' α -naphtylamine (acide de Koch). Thèse. Ecole polyt. féd. Zurich (Prof. Pierz).
165. *Henri (Victor)* et *Schou (Sv. A.)*. Spectre d'absorption ultraviolet de la vapeur d'aldéhyde formique. Nouveau type de spectres de molécules en Y. Zurich. — C. r. **182**, 1612.
166. *Kiefer (Hans)*. Beiträge zur Kenntnis der wirksamen Bestandteile der Kap-Aloe. Diss. Basel (Dr. Casparis).
167. *Koester (W.)*. Das technologische Verhalten gepresster Messingstangen. Thun. Lab. der Metallwerke Selve & Co. — Z. anorg. Ch. **154**, 197.
168. *Koestler (G.)*, *Lehmann (W.)*, *Lörtscher (W.)* und *Elser (E.)*. Über Milchbildung mit besonderer Berücksichtigung einiger typischer Sekretionsanomalien und deren Bedeutung für die praktische Milchverwertung. — Landw. Jahrbuch der Schweiz **40**, 287.
169. *Kopp (Ernest)*. Über optisch aktive Ketone des Bornylens und Camphans. Diss. Basel (Prof. Rupe).
170. *Kuhn (Werner)*. Décomposition de l'ammoniaque par les rayons ultraviolets. Zurich. Lab. de ch. physique de l'Univ. — J. chim. phys. **23**, 521.
171. *Liechti (Adolf)*. Zur Beeinflussung von bioelektrischen Potentialdifferenzen durch die Röntgenstrahlen. Bern. Physiol. Inst. der Univ. und Therap. Röntgeninst. des Inselspitals. — Bioch. Z. **171**, 240.

172. *Mellet (R.) et Bischoff (M. A.)*. Réactions chimiques et titrages volumétriques en lumière de Wood. Lausanne. — C. r. **182**, 1616.
173. *Messerle (N.)*. Die Ausnutzung der Cellulose im Tierdarm bei oraler Zufuhr eines cellulosespaltenden Enzympräparates. Zürich. Physiol. Inst. der Univ. — Bioch. Z. **172**, 31.
174. *Müller (Oskar A.)*. Die chemische Zusammensetzung des Buchenholzes. Beiträge zur Konstitutionsaufklärung des Betulins. Prom.-Arbeit T. H. Zürich (Prof. Winterstein).
175. *Niederer (Traugott)*. Studie über die qualitative Reinheitsprüfung anorganischer Arzneistoffe. Prom.-Arbeit T. H. Zürich (Prof. Eder).
176. *Poehl (Nicolas)*. Sur quelques dérivés de l'ortho-benzoquinone. Thèse. Lausanne (Prof. Kehrmann).
177. *Rosenthaler (L.)*. Mikrochemische Charakterisierung ätherischer Öle. Bern. — Pharm. Acta Helv. **1**, 117.
178. *Schlatter (Adolf Ernst)*. Zur Kenntnis der Imidazolderivate. Diss. Univ. Zürich (Prof. Gränacher).
179. *Steiger (Robert)*. Über den Manilacopal und Vorversuche zur Synthese des Retens und Methylretens. Prom.-Arbeit T. H. Zürich (Prof. Ruzicka).
180. *Tschirch (A.) und Kato*. Plaffeit, das fossile Harz des Fylsch von Plaffeien. Bern. — Mitt. der naturf. Ges. in Bern **1926**, 19.
181. *Wieland (Hans)*. Synthesen mit Oxymethylenhydrindon. Diss. Basel (Prof. Rupe).

Juillet.

182. *Aeberhard (Fritz)*. Einrichtung zur trocknen Kokslöschung und Kokssortierung im Gaswerk Langenthal. — Monatsbull. Schweiz. Gas- und Wasserfachm. **6**, 167.
183. *Adriano (Nicolas)*. De l'action de la chaleur sur le saccharose. Thèse. Genève (Prof. Pictet).
184. *Arnd (O.) und Hafner (E. A.)*. Zur Biochemie des Strontiums. Die quantitative Bestimmung des Strontiums in Gegenwart von Calcium. Basel. Physiol.-chem. Anstalt der Univ. — Bioch. Z. **174**, 182.
185. *Bodmer (Gustav)*. Über das Kohlensäure-Kohlenoxydgleichgewicht und die Reaktionsfähigkeit verkokter Brennstoffe. Zürich. — Monatsbull. Schweiz. Gas- und Wasserfachm. **6**, 181, 198, 239.
186. *Boller (Wilh.)*. Die Bestimmung von kleinen Wassergehalten in Mineralölen. Chem. Lab. der Maschinenfabrik Oerlikon bei Zürich. — Ch. Z. **50**, 537.
187. *Bonifazi (G.)*. Dosage de l'acide lactique dans le vin. Lausanne. Lab. cantonal. — Ann. ch. anal. **8**, 193.
188. *Briner (E.), Boner (J.) et Rothen (A.)*. Sur la formation de l'oxyde d'azote aux températures élevées. Genève. Lab. de ch. techn. et théor. de l'Univ. — Helv. **9**, 634.
189. *Briner (E.), Meiner (Ch.) et Rothen (A.)*. Recherches sur la décomposition du protoxyde et de l'oxyde d'azote. Genève. Lab. de ch. techn. et théor. de l'Univ. — J. chim. phys. **23**, 609.
190. *Debye (P.) und Hardmeier (W.)*. Anomale Zerstreung von α -Strahlen. Zürich. — Physikal. Z. **27**, 196.
191. *Dhéré (Charles)*. Compléments à mon mémoire sur la dialyse électrique. Fribourg. Univ. — Bull. Soc. ch. biol. **8**, 604.
192. *Dhéré (Charles) et Bois (Elphège)*. Etude comparative de la fluorescence de quelques porphyrines naturelles et artificielles. Fribourg. — C. r. **183**, 321.
193. *Eder (R.) und Kutter (F.)*. Über acidimetrische Titration und Zusammensetzung der Handelmilchsäure. Zürich. Pharmazeut. Inst. der Techn. Hochschule. — Helv. **9**, 557.
194. *Eder (R.) und Manoukian (O.)*. Bromierung des 1,8-Dinitro-2-methylantrachinon. Zürich. Pharmazeut. Inst. der Techn. Hochschule. — Helv. **9**, 676.

195. *Eder (R.) und Manoukian (O.)*. Über die Einwirkung von Sulfit auf 1,5- und 1,8-Dinitro-methylanthrachinon. Zürich. Pharmazeut. Inst. der Techn. Hochschule. — Helv. **9**, 679.
196. *Ephraim (Fritz) und Schütz (Oscar)*. Über die Volumverhältnisse bei Kobaltreaktionen. Bern. Anorg. Lab. der Univ. — Helv. **9**, 626.
197. *Erlenmeyer (Hans)*. Notiz über die Darstellung von Kaliumphenolat. Basel. Anstalt für anorg. Ch. — Helv. **9**, 648.
198. *Fichter (Fr.) und Humpert (Karl)*. Oxydationen mit Fluor IV. Qualitative und quantitative Verfolgung der Einwirkung von Fluor auf Lösungen von Bisulfaten und Sulfaten. Basel. Anstalt für anorg. Ch. — Helv. **9**, 602.
199. *Fichter (Fr.) und Humpert (Karl)*. Oxydationen mit Fluor V. Die Einwirkung von Fluor auf Alkaliacetate und die Kolbe'sche Kohlenwasserstoffsynthese. Basel. Anstalt für anorg. Ch. — Helv. **9**, 692.
200. *Georg (Alfred) et Pictet (Amé)*. Sur l'isomaltose. Genève. Lab. de ch. org. de l'Univ. — Helv. **9**, 612.
201. *Honegger (Paula)*. Untersuchungen über die Absorption ultraroter Strahlen durch organische Substanzen im flüssigen Zustande. Prom.-Arbeit T.H. Zürich (Prof. Henri).
202. *Karrer (P.) und Benz (P.)*. Über die Zerlegung der Glycerin- α -phosphorsäure in optische Isomere. Zürich. Chem. Lab. der Univ. — Helv. **9**, 598.
203. *Karrer (P.) und Tschan (M.)*. Abbau von β -Methyl-cellobiosid in β -Methylglucosid. Zürich. Chem. Univ.-Lab. — Helv. **9**, 680.
204. *Karrer (P.) und Wehrli (W.)*. Amidierung der Baumwolle. Zürich. Chem. Inst. der Univ. — Helv. **9**, 591.
205. *Kährmann (F.) und Baumgartner (E.)*. Über Acetylierung von Derivaten des Diphenylamins mit Essigsäure-anhydrid und Zinkchlorid. Lausanne. Org. Lab. der Univ. — Helv. **9**, 673.
206. *Kern (Walter)*. Elektrochemische Oxydationen und chemische Reduktionen in der Puringruppe. Über die Bildung von Harnstoff aus Ammoniumbicarbonatlösung bei Körpertemperatur. Diss. Basel (Prof. Fichter).
207. *Koestler (G.) und Wegmüller (E.)*. Das Salzen der Käse mit Vollsatz, bezw. jodreichem Speisesalz. Liebefeld-Bern. Milchwirtschaftl. Anstalt. — Schweiz. Milchzeitung **1926**, Nr. 56.
208. *Metzger (Albert)*. Die katalytische Reduktion einiger Cyanverbindungen. Diss. Basel (Prof. Rupe).
209. *Osterwalder (A.)*. Die Zersetzung von Äpfelsäure durch verschiedene aus Obst- und Traubenweinen gewonnene Saccharomycesarten und Rassen. Wädenswil. Versuchs-Anstalt. — Zentralbl. Bakter.- u. Parasitenk. **67**, 289.
210. *Péret (Jacques)*. Über optisch aktive Ester des Camphoyl-carbinols und des Camphoyl-äthyl-alkoholes. Diss. Basel (Prof. Rupe).
211. *Pfau (Alexander St.)*. Zur Kenntnis der Flechtenbestandteile. Die Konstitution des Atranorins. Genf-Vernier. Lab. der Firma L. Givaudan & Cie. — Helv. **9**, 650.
212. *Pfau (Alexander St.) und Ofner (Alfred)*. Über den Einfluss der Lösungsmittel auf die Bildung der Methyl-naphthyl-ketone. Genf-Vernier. Lab. der Firma L. Givaudan & Cie. — Helv. **9**, 669.
213. *Rupe (H.) und Gubler (A. W.)*. Über einige Methylenderivate des Menthons. Basel. Anstalt für org. Ch. — Helv. **9**, 582.
214. *Rupe (H.) und Kambli (E.)*. Ungesättigte Aldehyde aus Acetylen-alkoholen. Basel. Anstalt für org. Ch. — Helv. **9**, 672.
215. *Rupe (H.) und Kersten (Leo)*. Über 5- und 4-Nitro-isatin. Basel. Anstalt für org. Ch. — Helv. **9**, 578.
216. *Staudinger (H.) und Geiger (E.)*. Verhalten des Kautschuks beim Erhitzen. Zürich. Chem. Inst. der Techn. Hochschule. — Helv. **9**, 549.
217. *Staudinger (H.) und Widmer (W.)*. Über die Bildung von Cyclokauschuk aus Kautschuk-hydrohalogeniden. Zürich. Chem. Inst. der T. H. — Helv. **9**, 529.
218. *Treadwell (W. D.) und Köhl (A.)*. Über die anodische Bildung von Kohlenstoff-tetrafluorid bei der technischen Aluminiumgewinnung. Zürich. Chem.-anal. Lab. der Techn. Hochschule. — Helv. **9**, 681.